SEP 30 1922
OCT 3 192
Chemical Library

1922. No. 1—3.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 104.

ERSTES BIS DRITTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Hol-

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über Camphen-epi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure und ihre Umwandlung in sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure) 1

Walther Dilthey (mitbearbeitet von J. Nüsslein, Heinr. Meyer, H. Kaffer): Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV 28

Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Trimethylens 37

Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Propylens 44

Max Trautz und Karl Winkler: Fragen der organischen Chemie. I. Die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen. Trimethylisomerisation 58

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane 80

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 212.

LEIPZIG, 1922.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 104.

LEIPZIG, 1922.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 104.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(Juni 1922.)

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über Camphen-epi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure und ihre Umwandlung in sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure) 1

Walther Dilthey (mitbearbeitet von J. Nüsslein, Heinr. Meyer, H. Kaffer): Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV 28

Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Trimethylens 37

Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Propylens 44

Max Trautz und Karl Winkler: Fragen der organischen Chemie. I 53

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane . . . 80

Viertes bis sechstes Heft.

(August 1922.)

Seite

Alfred Eckert und Rudolf Endler: Chlorierung des Hydrochinons 81

Alfred Eckert, Fritz Seidel und Gertrud Endler: Über Phenylcarbazol 85

Alfred Eckert und Gertrud Endler: Über hochkondensierte Derivate 91

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Otto Fischer (mitbearbeitet von Wolfgang Meier, H. Schwappacher und H. Kracker): Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörper mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (I) . . . 102
2. O. Fischer und Martin Bollmann: Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins . . . 123

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über neue Synthesen der Isoferulasäure 132

A. Heiduschka und P. Roser: Über die Zusammensetzung des Buchenkernöles (Oleum fagi silvaticae) 137

Siebentes bis neuntes Heft.

(Oktober 1922.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein: Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge. Mitbearbeitet von Franz Kiel, Gustav Klösgen und Edwin Schoch. II. Abhandl. 161

B. Rassow und K. Hoffmann: Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle 207

Erich Müller: Berlinerblau und Turnbullsblau. V . . . 241

Seite

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.
III. Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzellstoff. Von Emil Heuser und Maria Braden 259
IV. Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren. Von Emil Heuser und Ludwig Brunner 264
K. Elbs und Fr. Schliephake: Über Azopikrinsäure (2,2′, 4,4′, 6,6′-Hexanitro-5,5′-dioxyazobenzol) 282
Artur Bygdén: Nochmals über die Darstellung von Brommethyl 285

Zehntes bis zwölftes Heft.

(Dezember 1922.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein und Joseph Schäfer: Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring. [Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen] 289

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Julius Tröger und Richard Dunkel: Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphto-α-pyronen, Oxynaphto-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen . . 311
Julius Tröger und Paul Köppen-Kastrop: Synthesen von α- und β-substituierten Chinolinen . . 335
D. Balarew: Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther 368

Autorenregister 378
Sachregister 381
Formelregister 396

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

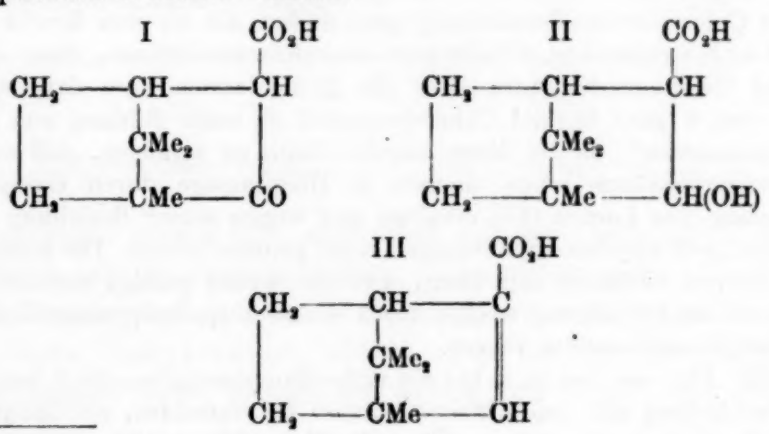
Über Camphen-epi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure und ihre Umwandlung in sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure).

Von

J. Bredt.

(Eingegangen am 2. Februar 1921.)

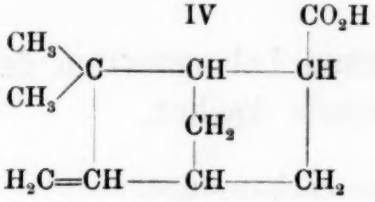
Von Bredt und Sandkuhl[1]) wurde gezeigt, daß die aus der Camphocarbonsäure (I) durch elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberamalgamkathode gewonnenen cis- und cis-trans-Borneolcarbonsäuren (II) durch Wasserabspaltung ausschließlich zur Bornylencarbonsäure (III) und nicht zu einer Camphencarbonsäure führen:



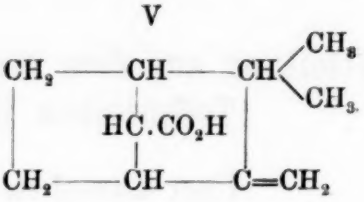
[1]) Ann. Chem. **348**, 200 (1906); vgl. dies. Journ. [2] **84**, 792 (1911); Ann. Chem. **366**, 1 (1909).

Gleichzeitig[1]) wurde die Bildung von zwei Camphencarbonsäuren (IV) und (V) aus Bornylencarbonsäure durch intramolekulare Atomverschiebungen als wahrscheinlich vorausgesagt, deren eine die Camphen-meso-sec-carbonsäure (V) in Form des isomeren Lactons (VI) sich bereits damals gewinnen ließ[2]):

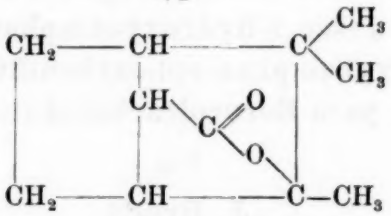
IV



V



VI



Es ist nunmehr gelungen, auch die isomere Camphen-epi-sec-carbonsäure (IV) zu erhalten.

Bredt und Sandkuhl[3]) fanden, daß sich Bornylencarbonsäure mit Bromwasserstoff je nach der Art und der ionisierenden

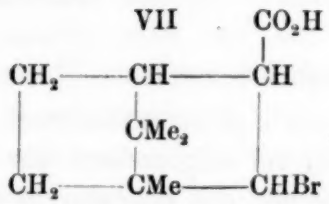
[1]) Ann. Chem. **366**, 36 und 47 (1909).

[2]) Wenn Houben und Willfroth in ihrer Abhandlung über Camphencarbonsäure aus Chlor-allo-Camphancarbonsäure [Ber. **46**, 2286 (1913)] sagen: „Die α-Chlor-allo-camphancarbonsäure verhält sich also bei der Chlorwasserstoffentziehung ganz anders als die von Bredt und Sandkuhl untersuchte β-Chlor-ortho-camphancarbonsäure, denn diese aus der Camphocarbonsäure über die Borneolcarbonsäure dargestellte Säure spaltet ganz normal Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Bornylencarbonsäure", so ist diese Angabe dahin zu ergänzen, daß neben Bornylencarbonsäure schon damals in Hauptmenge durch Camphenumlagerung das Lacton (VI) erhalten und wegen seiner Beziehung zum Camphen „γ-Oxyhydrocamphensäurelacton" genannt wurde. Die Halogenverbindungen verhalten sich eben, wie hier weiter gezeigt werden soll, anders als die Oxysäuren, welche durch Wasserabspaltung ausschließlich zur Bornylencarbonsäure führen.

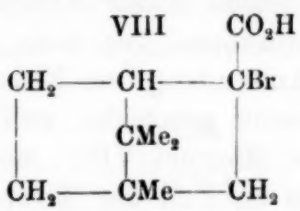
NB. Die von mir (a. a. O.) als ortho-Camphancarbonsäure bezeichnete Verbindung soll, um Mißverständnisse zu vermeiden, epi-Camphancarbonsäure genannt werden. Über die Nomenklatur siehe am Schluß dieser Abhandlung. B.

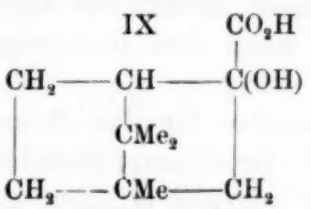
[3]) Ann. Chem. **366**, 39 (1909).

Wirkung des betreffenden Lösungsmittels zu verschiedenartigen Hydrobromiden vereinigt. Sie ließen eine konzentrierte Eisessig–Bromwasserstofflösung auf die ungesättigte Säure einwirken und erhielten als normales Hauptprodukt sec-β-Bromcamphan-epi-carbonsäure:



Wurde aber die Bornylencarbonsäure mit konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff bei 0° geschüttelt, so entstand neben dieser Bromcamphancarbonsäure ein isomeres Hydrobromid, das bei 157° schmolz und beim Erwärmen mit einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung eine Oxysäure vom Schmp. 176° gab, diese war mit keiner der beiden bekannten stereoisomeren Borneolcarbonsäuren (II) identisch; daß sie auch nicht als eine der zwei anderen noch möglichen raumisomeren Borneolcarbonsäuren anzusprechen war, ergab sich besonders daraus, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Camphersäure entstand. Der leichte Austausch des Bromatoms gegen die Hydroxylgruppe ist bekanntlich für α-Halogencarbonsäuren charakteristisch, es lag daher am nächsten, die Oxysäure vom Schmp. 176° als α-Oxysäure (IX) aufzufassen:





Dementgegen zeigte sich aber, daß bei der Destillation dieser Oxysäure mit Bleisuperoxyd kein Epicampher auftrat[1]) und wie schon hervorgehoben, bei der Oxydation mit Salpetersäure sich auch keine Camphersäure bildete. Der positive Beweis gegen die Annahme einer α-Stellung wurde von Bredt und Sand-

[1]) Die α-Oxycamphancarbonsäure, welche zum Epicampher führt, ist später [dies. Journ. [2] **89**, 213 (1914)] dargestellt worden.

kuhl[1]) durch Reduktion der entsprechenden gebromten Säure geführt. Ausgehend von der Formel (VIII) hätte sie zu derselben Camphan-sec-epi-carbonsäure vom Schmp. 90—91° führen müssen, wie solche aus β-Bromcamphancarbonsäure (Formel VII) erhalten wurde. Es entstand aber eine isomere Säure vom Schmp. 209°.

Hierzu sei folgendes bemerkt:

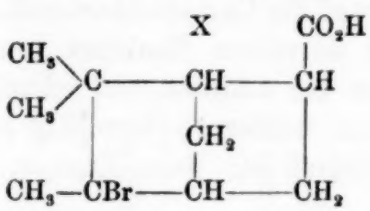
Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an α,β-ungesättigte Carbonsäuren gehorcht im allgemeinen der Regel von Erlenmeyer sen., nach welcher das Halogen in die β-Stellung zum Carboxyl tritt. Doch ist diese Regel nicht ohne Ausnahme. So gibt die der Zimtsäure isomere Atropasäure, bei der Behandlung mit Bromwasserstoff, sowohl in β- als auch in α-Stellung zum Carboxyl bromierte Derivate, und zwar wie Merling[2]) zeigte, in Abhängigkeit von der angewandten Temperatur. Ferner kann mit der Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Carbonsäuren eine Umlagerung verbunden sein. So bildet die beim Behandeln der α-Campholytsäure mit verdünnter Schwefelsäure entstehende β-Campholytsäure bei der Einwirkung von konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff die α-Campholytsäure zurück.[3]) Andererseits wird α-Campholytsäurenitril durch konzentrierte Säuren, besonders durch Jodwasserstoff, in das Nitril der β-Campholytsäure übergeführt.[4])

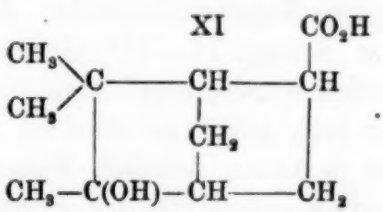
Was nun die Anlagerung von Bromwasserstoff an Bornylencarbonsäure betrifft, so kann sie gemäß dieser Auseinandersetzung nach drei Richtungen stattfinden. Sie kann einmal normal erfolgen, wie es bei der Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel für den Bromwasserstoff geschieht, und liefert dann β-Bromcamphancarbonsäure (Formel VII); sie kann zweitens anormal erfolgen und, wie im Fall der Atropasäure, zu einem das Bromatom in α-Stellung zum Carboxyl enthaltenden Additionsprodukt führen, drittens kann die Addition mit einer Änderung des Kohlenstoffgerüstes der Bornylencarbonsäure durch Atomverschiebung verbunden sein.

---

[1]) Ann. Chem. **366**, 60 (1909).
[2]) Ber. **14**, 330 (1881); Ann. Chem. **209**, 1, 13, 21 (1881); **246**, 320 (1891).
[3]) Journ. Chem. Soc. **77**, 374 (1900).
[4]) Compt. rend. **119**, 799 (1894); **120**, 927 (1895); Ber. **28**, 1082 (1895).

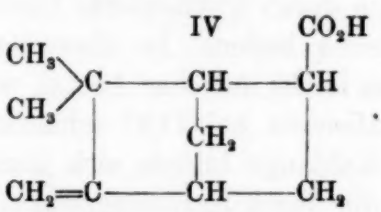
Nur die letzte Annahme erlaubt, für das bei der Anlagerung von wäßrigem Bromwasserstoff an Bornylencarbonsäure entstehende Hydrobromid vom Schmp. 157° die seinen Eigenschaften und Umwandlungen entsprechende Konstitutionsformel aufzustellen. Aus diesem Hydrobromid entsteht beim Erwärmen mit Chinolin eine mit der Bornylencarbonsäure isomere, ungesättigte Säure vom Schmp. 76—77°, welche als Camphencarbonsäure anzusprechen ist. Dieselbe Camphencarbonsäure bildet sich aus der Oxysäure vom Schmp. 176° durch direkte Wasserabspaltung bei der Wasserdampfdestillation oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Von den beiden hier möglichen Formeln IV und V kann nur IV in Betracht kommen, da V zum Lacton VI führen würde. Demnach sind dem Hydrobromid vom Schmp. 157° und der Oxysäure vom Schmp. 176° die folgenden Formeln X und XI zuzuschreiben:





Die Oxysäure XI ist verschieden von der aus dem Lacton (VI) durch Aufspaltung mit Alkalien gewonnenen Oxysäure.[1])

Die Balbianosche Reaktion lieferte einen Beweis für die semicyclische Natur der aus obigen Säuren (X und XI) gewonnenen Camphencarbonsäure (IV):



Balbiano[2]) hat in dem verschiedenen Verhalten ungesättigter Verbindungen gegenüber einer wäßrigen Lösung von Mercuriacetat ein geeignetes Mittel gefunden, um die Stellung

---

[1]) Ann. Chem. **366**, 55 (1909).

[2]) Ber. **36**, 3575 (1903); **42**, 1502 (1909); Atti R. Acad. Linc. **24**, 165 (1915).

einer Äthylenbindung im Molekül aufzudecken. Läßt man nämlich die ätherische Lösung einer die Propenylgruppe $-CH=CH.CH_3$ enthaltenden Verbindung mit einer wäßrigen Mercuriacetatlösung unter Umschütteln stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen Blättchen von Mercuroacetat aus, während die ungesättigte Verbindung an der Stelle der Kohlenstoffdoppelbindung oxydiert und in das entsprechende Glykol übergeführt wird. Ist dagegen die Doppelbindung in der Gruppierung $:-CH_2-CH=CH_2$ enthalten, so gibt sie mit Mercuriacetat eine unlösliche Additionsverbindung. Auf diese Weise gelingt es, die semicyclische von der endocyclischen Doppelbindung zu unterscheiden.

Die Reaktion wurde zuerst am Camphen nachgeprüft und dabei der von Balbiano beschriebene Niederschlag erhalten, sie verläuft in der Kälte ziemlich langsam, und ist erst in einigen Tagen vollständig. Als darauf die Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° (Formel IV) derselben Reaktion unterworfen wurde, ergab sich, daß hier die Addition viel schneller vor sich geht: es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der in Äther, Alkohol, Wasser unlöslich ist. Seine Zusammenetzung entspricht der Formel:

$$C_{11}H_{16}O_2\begin{cases}Hg.C_2H_3O_2\\OH\end{cases}.$$

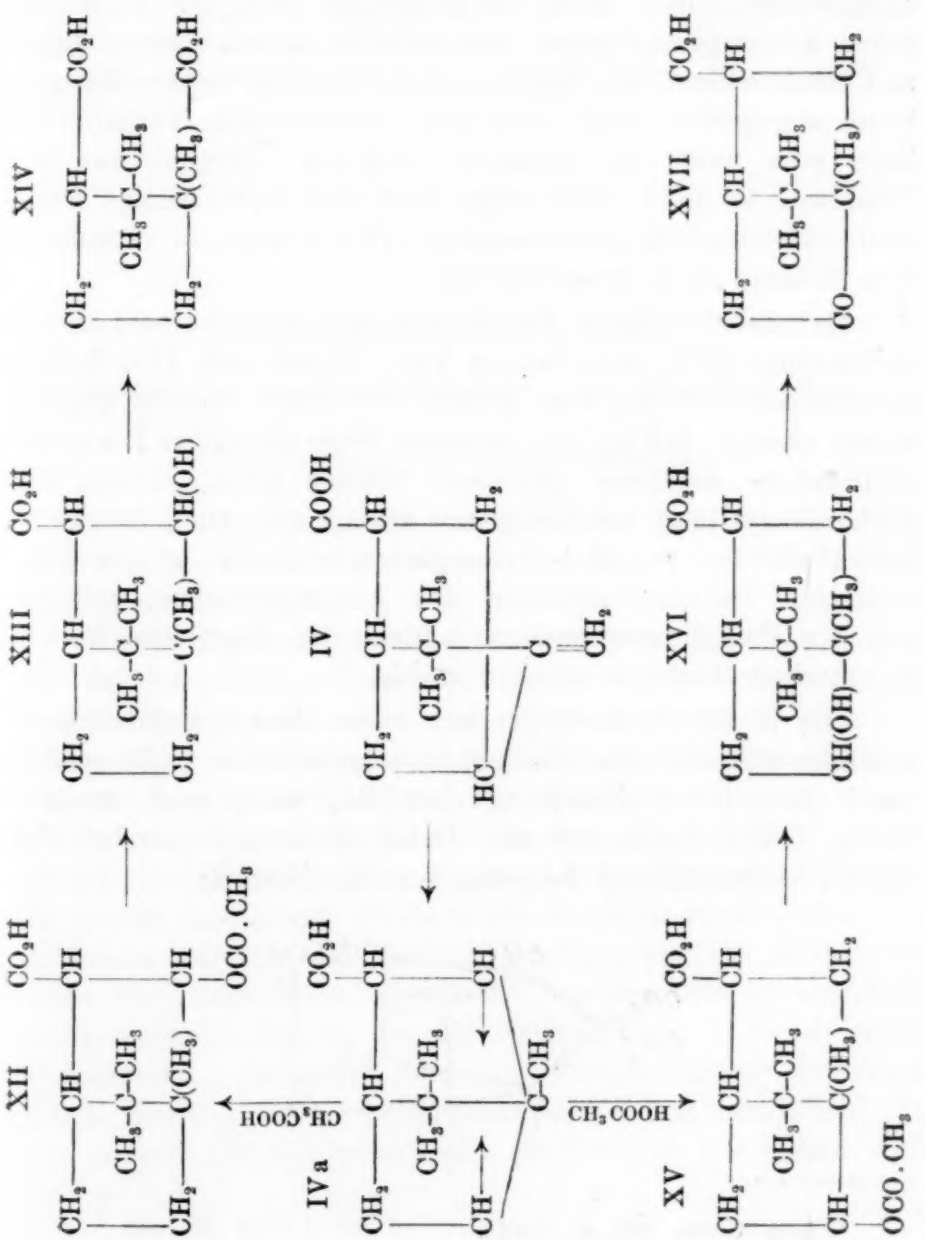
Bei der Behandlung der Camphencarbonsäure[1]) mit Eisessig und Schwefelsäure wurden die Acetate zweier Oxysäuren erhalten, welche sich durch fraktionierte Destillation bzw. durch Krystallisation trennen ließen. In überwiegender Menge entstand ein in Ligroin leicht lösliches Acetat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 116° schmolz. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge bildete sich daraus eine Oxysäure vom Schmp. 172°, die durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert wurde, bei der Oxydation mit Salpetersäure jedoch inaktive Camphersäure (Formel XIV) vom Schmp. 202—203° lieferte. Das Acetat vom Schmp. 116° (Formel XII) entspricht also dem Isobornylacetat, wie solches bei der Behandlung des

---

[1]) Vgl.: Dr.-Ing.-Diss. von Louis Schumann, Über eine intramolekulare Umlagerung der Bornylencarbonsäure, Aachen 1916.

Camphens mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten wird. Der daraus entstehenden Oxysäure vom Schmp. 172°, welche optisch inaktiv ist, kommt daher die Struktur einer (d + l)-Isoborneol-ortho-carbonsäure zu (Formel XIII).

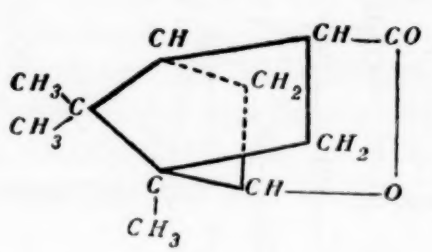
Neben dem Acetat vom Schmp. 105—108° entstand, wie schon erwähnt wurde, ein in Ligroin schwer lösliches Acetat, das aus Äther, Toluol oder verdünnter Essigsäure in großen,



schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 159° krystallisierte (Formel XV). Beim Verseifen mit Kalilauge lieferte es eine aus Wasser krystallisierende Oxysäure vom Schmp. 180—181°, die der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_3$ (Formel XVI) entsprach. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt diese eine Ketonsäure der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ (XVII), welche sich von der aus Camphernatrium mittels Kohlensäure dargestellten Camphocarbonsäure durch ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat unterscheidet, indem letztere dabei zu Campherchinon und Camphersäure oxydiert, erstere dagegen kaum angegriffen wird. Die eben geschilderten Verhältnisse kann man unter der Annahme, daß der Übergang aus der Camphen- in die Campherreihe über eine unbeständige Perimethenylverbindung „Exocamphen" IVa erfolgt, in vorstehendem Schema (S. 7) zusammenfassen.

Bei der trockenen Destillation der Acetylborneol-orthocarbonsäure (XII) vom Schmp. 116° bildete sich (d + l)-Bornylencarbonsäure (III) vom Schmp. 107—109°. Bereits früher[1]) wurde gezeigt, daß auf dem gleichen Wege die aktive Bornylencarbonsäure unschwer gewonnen werden kann. Durch die leichte Abspaltung von Essigsäure erklärt sich auch das reichliche Auftreten von (d + l)-Bornylencarbonsäure bei der fraktionierten Vakuumdestillation des Acetatgemisches, welches aus der Camphencarbonsäure mittels der Bertram-Wahlbaumschen Reaktion erhalten wurde.

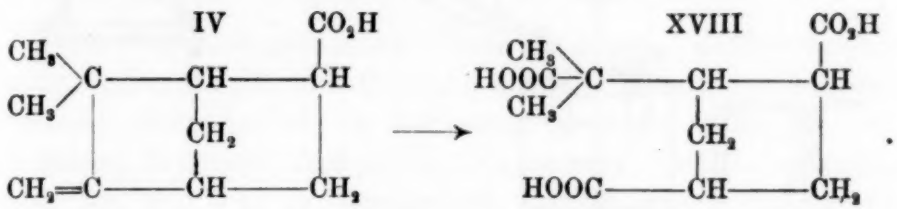
Das in diesem Acetatgemisch neben dem der ortho-Säure enthaltene Acetat der Borneol-para-carbonsäure (XV) spaltet durch thermische Zersetzung ebenfalls, wenn auch weniger leicht, 1 Mol. Essigsäure ab. Dabei bildet sich ein bei 184 bis 187° schmelzendes δ-Lacton von der Formel:



[1]) Ann. Chem. 366, 31 (1909).

Daneben entsteht eine flüssige, ungesättigte Säure, welche wegen Materialmangels noch nicht näher untersucht werden konnte.

Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht bekanntlich aus Camphen die Camphencamphersäure.[1]) Dementsprechend gelang es, die feste Camphencarbonsäure (IV) zu Carboxylcamphencamphersäure (XVIII) zu oxydieren:



Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von **Louis Schumann** und **Siegmund Manz.**

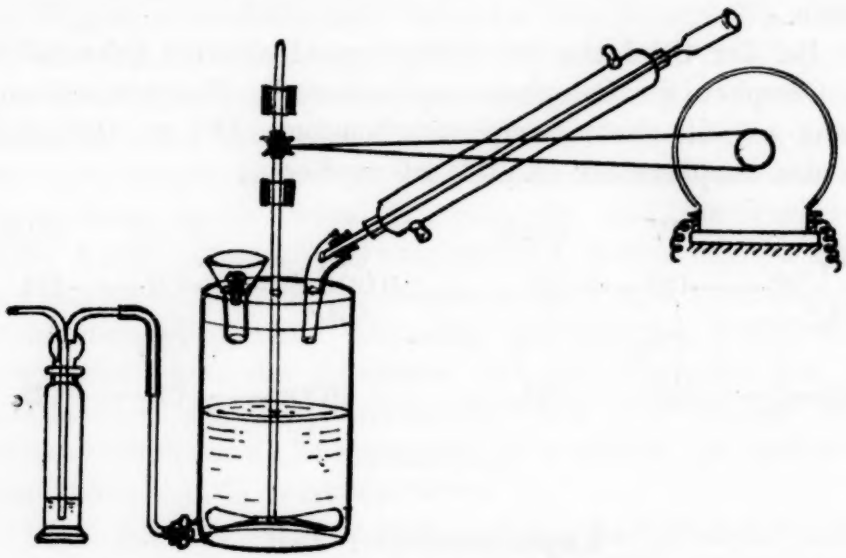
1. Darstellung der Camphocarbonsäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende Camphocarbonsäure wurde nach einem abgeänderten Brühlschen[1]) Verfahren mittels Natriumamid erhalten.

Das Natriumamid wurde unter Benzol zerkleinert und darauf mit der benzolischen Campherlösung in äquimolekularer Menge längere Zeit intensiv verrieben. Der Apparat, in dem die Kohlensäure mit dem gebildeten Camphernatrium zur Reaktion gebracht wurde, bestand, wie die Abbildung zeigt, aus einem starkwandigen, zylindrischen Glasgefäß, das dicht über dem Boden eine Öffnung zum Einleiten von Kohlensäure hatte. Es wurde mit einem dreifach durchlochten Korkstopfen verschlossen. Durch die mittlere Bohrung war ein Rührer bis dicht über dem Boden eingelassen, er bewirkte ein ständiges Aufwirbeln des Amids, das die Neigung hatte, sich am Boden festzusetzen. Seitwärts war ein Rückflußkühler angesetzt, durch den das Benzol kondensiert wurde und zurückfloß. In der anderen Öffnung befand sich ein Trichter mit weitem Auf-

[1]) Ber. 36, 1305 (1903).

satzrohr zum Einfüllen der Reaktionsmasse, der während des Versuchs geschlossen wurde.



Die Reaktionsmasse erwärmt sich, so daß man im Anfang durch Regulieren des Kohlensäurestromes die Einwirkung mäßigen muß. Gegen Ende der Reaktion wurde das Gefäß im Sandbade erwärmt und die Kohlensäure etwas lebhafter hindurchgeleitet, bis die ganze Masse erstarrt war. Da beim Erstarren der Masse der Glasrührer leicht abbricht, so haben wir, um dies zu vermeiden, anfangs das Einleiten der Kohlensäure in einem auf 60° erwärmten Eisenmörser unter andauerndem Reiben mit einem Eisenpistill vorgenommen. Die erstarrte und feingepulverte Masse wurde dann in den Apparat gefüllt, mit neuem Benzol und etwas Natriumamid versetzt und so lange CO_2 eingeleitet, bis aller Campher umgewandelt war. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist erforderlich, das Natriumamid äußerst fein zerteilt und frisch dargestellt einwirken zu lassen. Nach dem Versetzen mit Eisstücken wird die Benzollösung im Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung getrennt. Letztere wurde mit Salzsäure neutral gemacht, wobei sich harzige Massen abschieden. Zum Filtrat wurde Salzsäure im Überschuß zugesetzt, die ausgefällte Camphocarbonsäure abgenutscht und im Exsiccator getrocknet. Zur Gewinnung der in den Mutterlaugen gelösten Camphocarbonsäure wurden diese mit Soda neutralisiert, im Wasserbade unter vermindertem Druck

bis zur Abscheidung von Chlornatrium eingedampft, das Chlornatrium abfiltriert und aus der angereicherten Lösung die Camphocarbonsäure erneut mit Salzsäure ausgefällt.

Aus 1000 g Campher wurden 983 g Camphocarbonsäure vom Schmp. 122—124° = 76% der Theorie erhalten.

2. Reduktion der Camphocarbonsäure zu Borneol-o-carbonsäure (sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure).

Die Camphocarbonsäure wurde nach dem Verfahren von Bredt[1]), Sandkuhl und Hilbing in einer Lösung von Kaliumcarbonat elektrolytisch zu Borneolcarbonsäure reduziert. Es ist darauf zu achten, daß das Kaliumcarbonat nicht kieselsäurehaltig ist, weil dies zu Verstopfung der Tonzelle Veranlassung gibt, wir haben daher das Carbonat durch eine 30 prozentige chemisch reine Lösung von Kalihydrat ersetzt, welches durch die eingeleitete Kohlensäure in Carbonat verwandelt wird. Zur Gewinnung von Borneolcarbonsäure wurde bei früheren Versuchen die gesamte Carbonatlösung mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Borneolcarbonsäure vollständig ausfiel, wozu bedeutende Mengen Salzsäure erforderlich waren. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurde die Lauge bis zur Abscheidung der ersten Krystalle im Vakuum eingedampft. Hierbei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß sich bei einer bestimmten Konzentration die Flüssigkeit plötzlich trübte. Das Eindampfen wurde abgestellt, so daß die Flüssigkeit in Ruhe kam. In kurzer Zeit schieden sich zwei Schichten ab, die durch Abhebern voneinander getrennt wurden. Die obere erwies sich als eine gesättigte Lösung von borneolcarbonsaurem Kalium frei von Carbonat, die untere enthielt das Carbonat und war frei von Borneolcarbonsäure. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Kathodenlauge nach dem Filtrieren bei vermindertem Druck bis zur Trennung in die beiden Salzlösungen eingedampft wurde, deren Trennung im Scheidetrichter erfolgte. Die Lösung des borneolcarbonsauren Kaliums, die etwa 250 ccm betrug, wurde ausgeäthert, dann angesäuert und die Borneolcarbonsäure mit Äther aufgenommen. Auf diese

[1]) Ann. Chem. **366**, 13 (1909); dies. Journ. [2] **83**, 404 (1911); **84**, 778 (1911).

Weise wurde eine erhebliche Ersparnis an Carbonat erzielt. Die ätherischen Lösungen mehrerer Versuche wurden vereinigt, über frisch geglühtem neutralen Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein Gemisch der stereoisomeren Borneolcarbonsäuren zurück. Aus 983 g Camphocarbonsäure wurden 780 g Borneolcarbonsäure = 78,5% der Theorie erhalten.

3. Feste Camphencarbonsäure (Formel IV) (Camphen-epi-sec-carbonsäure).

Das tertiäre Hydrobromid der Camphen-epi-sec-carbonsäure (δ-Bromisocamphan-epi-carbonsäure) vom Schmp. 157° (Formel X), welches früher unter Vorbehalt als α-Bromhydrobornylencarbonsäure bezeichnet wurde (vergleiche den einleitenden theoretischen Teil zu dieser Abhandlung), entsteht nach Angabe von Bredt und Sandkuhl[1]) bei der Einwirkung von wäßriger rauchender Bromwasserstoffsäure auf Bornylencarbonsäure [Bornylen-epi-carbonsäure (Δ)]. Die Säure geht beim Behandeln mit Alkali glatt in die tertiäre Oxysäure (Formel XI) vom Schmp. 176° über.[1]) Diese Oxysäure entspricht dem Camphenhydrat von Aschan. Bei der trockenen Destillation auch unter vermindertem Druck, ebenso bei der Wasserdampfdestillation, spaltet die Oxysäure leicht Wasser ab unter Bildung der Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77°.

a) Darstellung der Camphencarbonsäure (Schmp. 76–77°) aus der Oxysäure vom Schmp. 176°.

Die Oxysäure wurde durch Kochen mit Wasser in die Camphencarbonsäure übergeführt; weil mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, setzt sie sich im Kühler in fester Form an. Aus dem kondensierten Wasser schieden sich beim Abkühlen weitere reichliche Mengen Camphencarbonsäure in feinen Krystallen ab. Die auf diese Weise erhaltene Camphencarbonsäure zeigte nach dem Trocknen den richtigen Schmp. 76°. Ein Umkrystallisieren, welches stets mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist, erübrigt sich daher bei dieser Darstellungsweise.

---

[1]) Ann. Chem. **366**, 44 und 45 (1909).

b) Darstellung der Camphencarbonsäure (Schmp. 76°) aus dem Hydrobromid vom Schmp. 157°.

Wird das Hydrobromid mit Wasserdämpfen destilliert, so geht ebenfalls Camphencarbonsäure über, die Ausbeute ließ aber im Vergleich mit dem vorher beschriebenen Verfahren zu wünschen übrig, da die letzten Destillationsanteile schleimartig und verunreinigt waren.

Besser gelingt die Bromwasserabspaltung mit Chinolin.

10 g Camphencarbonsäurehydrobromid (Formel X) vom Schmp. 157° wurden mit 50 g Chinolin im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen 8 Stunden erhitzt. Das angewandte Chinolin war über Natrium getrocknet und destilliert worden. Das Reaktionsprodukt läßt man in Eiswasser fließen und setzt Salzsäure zu. Es fällt hierbei ein halbfester Niederschlag aus, der beim Stehen im Eisschrank und öfteren Schütteln vollständig fest wird. Der abfiltrierte Niederschlag wird zur Entfernung von noch anhaftendem Chinolin mit verdünnter Salzsäure verrieben, abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Die Säure läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und geht als klare Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer Masse von wachsartiger Konsistenz erstarrt. Sdp. 156—157° bei 13—14 mm, 132—133° bei 4 mm, 114° bei 1 mm.

0,1954 g gaben 0,5256 g CO_2 und 0,1588 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Gef. f. C (73,28) −0,08 %; H (8,95) +0,13 %.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich. Aus Aceton krystallisiert sie in Platten vom Schmp. 76—77°, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 76°. Eine alkalische Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Beim Behandeln mit einer bei 0° gesättigten wäßrigen Bromwasserstoffsäure bildet sie das Camphencarbonsäurehydrobromid vom Schmp. 157° zurück, was durch Schmelzpunktbestimmung der Mischprobe, sowie durch Überführung in die Oxysäure vom Schmp. 176° und Rückverwandlung in die Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° nachgewiesen wurde. Da es nicht ausgeschlossen war, daß die Camphencarbonsäure eine Rückumlagerung in Bornylencarbonsäure oder deren Bromide durch Eisessig–Bromwasserstoff erfahren konnte, wurde Camphencarbonsäure vom Schmp. 76° fein gepulvert in kon-

zentrierte Eisessig–Bromwasserstofflösung eingetragen und 24 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Camphencarbonsäure löste sich zunächst fast vollständig auf und ergab gegen Ende der Reaktion einen starken Niederschlag, der, in der üblichen Weise weiterverarbeitet, ein krystallinisches Pulver darstellte, das in Ligroin trotz mehrmaligen Auskochens nur in verschwindender Menge in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Ligroins hinterblieben nur einige Krystalle, die das für das β-Hydrobromid der Bornylenreihe so charakteristische, in Natriumcarbonat schwer lösliche Natriumsalz der β-Bromhydrobornylencarbonsäure nicht ergaben. Das in Ligroin ungelöste Bromid krystallisiert aus Benzol in wasserhellen Würfeln vom Schmp. 157°, erwies sich mithin als identisch mit δ-Bromhydrocamphencarbonsäure (δ-Bromisocamphan-epicarbonsäure). Eine Umlagerung hatte somit nicht stattgefunden.

4. Anhydrid der festen Camphencarbonsäure.

10 g Oxysäure vom Schmp. 176° werden mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid — auf 1 Mol. Oxysäure 5 Mol. Anhydrid — im Schwickerathkolben zum gelinden Sieden erhitzt. Die Oxysäure geht rasch in Lösung, ein dreistündiges Erhitzen genügt, um die Reaktion, selbst bei größeren Mengen, zu Ende zu bringen. Nach dem Abdestillieren von Essigsäure und Essigsäureanhydrid wird der Rückstand mit Äther aufgenommen und zur Entfernung von Säure mit einer kalten, verdünnten Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Trocknen über Sulfat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum übergetrieben. Bei einer Außentemperatur des Luftbades von 260—270° und einem Druck von 13 bis 15 mm geht das Anhydrid der Camphencarbonsäure bei 205—206° als farblose Flüssigkeit unter geringer Zersetzung des Rückstandes über.

0,2292 g gaben 0,6462 g CO_2 und 0,1787 g H_2O.

$C_{22}H_{30}O_3$. Gef. f. C (77,14) −0,25 %; f. H (8,83) −0,10 %.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Anhydrid die Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77°.

5. Camphencarbonsaures Silber.

Das Silbersalz der festen Camphencarbonsäure läßt sich leicht über das Ammoniumsalz gewinnen.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes wird die Camphencarbonsäure in absolutem Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Ammoniumsalz fällt in kleinen Blättchen aus, die nicht hygroskopisch sind und deshalb an der Luft abgesaugt werden können, es wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer wäßrigen Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz wird abgenutscht, mit wenig Wasser zur Entfernung von etwa überschüssigem Silbernitrat gewaschen, mit etwas Alkohol und absolutem Äther nachgedeckt und im Vakuumexsiccator unter Lichtabschluß getrocknet.

0,2007 g gaben 0,0753 g Ag.

$C_{11}H_{15}O_2Ag$. Gef. f. Ag (37,59) $-0{,}07$ %.

6. Äthylester der festen Camphencarbonsäure.

Der Äthylester läßt sich leicht aus dem Silbersalz mit Jodäthyl gewinnen. 15 g Silbersalz wurden mit 20 g Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden im Wasserbade auf 99° erwärmt. Beim Einfüllen ist wegen der leicht eintretenden heftigen Reaktion gut zu kühlen. Das ausgeschiedene Halogensilber wird nach beendigter Reaktion abfiltriert, der Ester in Äthyläther aufgenommen und mit Natriumthiosulfat zur Entfernung des abgeschiedenen Jods durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Sulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Ester im Vakuum fraktioniert. Sdp. 121—126° bei 15 mm, 128—130° bei 22 mm.

0,2350 g gaben 0,6439 g CO_2 und 0,2056 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_2$. Gef. f. C (74,94) $-0{,}19$ %; f. H (9,68) $+0{,}11$ %.

Das Produkt zeigt einen angenehmen charakteristischen Estergeruch. Verseifen mit alkoholischem Kali führt zur Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° zurück. Der Ester ist schwach optisch aktiv und dreht in demselben Sinne wie der d-Campher, aus dem er gewonnen wurde. $[\alpha_t^D] = +4{,}04$. Er

wurde von v. Auwers einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung unterzogen:

A. Untersuchung des eingesandten Präparates:

$d_4^{17,5} = 0{,}9894$; daraus $d_4^{17,3} = 0{,}9896$; $d_4^{16,1} = 0{,}9907$; $n_\alpha = 1{,}47310$; $n_D = 1{,}47570$; $n_\beta = 1{,}48278$; $n_\gamma = 1{,}48873$ (bei 17,3°);
daraus $n_D^{16,1} = 1{,}47624$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_{20}O <$ O″		58,73	59,02	0,99	1,61
Gef.		59,02	59,30	1,03	1,66
	E M	+0,29	+0,28	+0,04	+0,05
	E Σ	+0,14	+0,13	+4 %	+3 %

B. Nach erneuter Vakuumdestillation:

$d_4^{17,5} = 0{,}9888$; $d_4^{17,3} = 0{,}9890$; $d_4^{16,1} = 0{,}9901$; $n_\alpha = 1{,}47281$; $n_D = 1{,}47551$; $n_\beta = 1{,}48252$; $n_\gamma = 1{,}48894$ (bei 17,3°);
daraus $n_D^{16,1} = 1{,}47604$.

Ber. f. $C_{13}H_{20}O <$ O″		58,73	59,02	0,99	1,61
Gef.		59,02	59,31	1,04	1,67
	E M	+0,29	+0,29	+0,05	+0,06
	E Σ	+0,14	+0,14	+5 %	+4 %

7. Verhalten der festen Camphencarbonsäure bei der Balbianoschen Reaktion.

1 g Camphencarbonsäure wird in 10 ccm Äther gelöst, mit einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung von Mercuriacetat, die eine Spur freier Essigsäure enthält, unterschichtet und die Lösung von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach einigen Stunden fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach eintägigem Stehen der Lösung nicht mehr vermehrt. Abfiltriert und im Exsiccator getrocknet, bildet er ein feines Pulver mit einem Stich ins Gelbe, unlöslich in Wasser und Alkohol. Zur Analyse wird eine abgewogene Menge der Additionsverbindung mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser in einem kleinen Becherglas übergossen und einige Zeit auf dem Drahtnetz erwärmt. Sie wird hierbei in Quecksilberchlorid und Camphencarbonsäure zerlegt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren wird das Filtrat mit kochendem Wasser auf etwa 100 ccm aufgefüllt und in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das ausfallende Quecksilbersulfid wird, wie üblich, weiter behandelt.

0,2956 g gaben 0,1499 g HgS.

$C_{13}H_{20}O_5Hg$. Gef. f. Hg (43,92) −0,19 %.

Ein zur Kontrolle angestellter Versuch mit Bornylencarbonsäure zeigte, daß diese nach monatelangem Stehen unverändert wiedergewonnen wurde.

8. Oxydation der festen Camphencarbonsäure zur Carboxylcamphencamphersäure (Formel XVIII).

10 g Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° wurden mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren 24 g Kaliumpermanganat, in 600 ccm Wasser gelöst, zutropfen gelassen. Die Oxydation dauerte etwa 8 Stunden. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, der Überschuß an Permanganat mit Alkohol entfernt, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Die ausgeschiedenen Salze werden mit Wasser wieder in Lösung gebracht, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei keine Fällung entsteht, und durch öfteres Ausschütteln mit Äther das Oxydationsprodukt ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein fester Rückstand, der mit einer geringen Menge eines noch Permanganat entfärbenden Öles vermengt war. Der Rückstand wird zur Entfernung des Öles mit Benzol ausgekocht, worin er unlöslich ist. Nach dem Filtrieren und Absaugen des Benzols wurde er in heißem Wasser gelöst, woraus er beim Abkühlen in warzenförmigen Krystallen herauskam. Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt 0,8 g = 5,9 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 234—236°. Die Proben wurden im Thieleschen Apparat erhitzt; sie schmolzen unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0,2161, 0,1881 g gaben 0,4374, 0,3791 g CO_2 u. 0,1302, 0,1152 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_6$. Gef. f. C (54,07) +1,15, +0,91 %; f. H. (6,61) +0,13, +0,24 %.

Die Säure verbrauchte bei der Titration die einer dreibasischen Säure entsprechende Menge von n/10-NaOH.

0,1787 g gaben (21,9) −0,3 ccm n/10-NaOH.
0,1565 g gaben (19,2) −0,5 ccm n/10-NaOH.

Diese Lösung des Natriumsalzes wurde mit wäßrigem Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt.

0,1686 g gaben 0,0942 g Ag.

$C_{11}H_{13}O_6Ag_3$. Gef. f. Ag (57,31) −1,44 %.

Die nach dem Auskrystallisieren der Tricarbonsäure verbleibende wäßrige Mutterlauge enthielt in Hauptmenge ein in Wasser leicht lösliches, nicht krystallisierendes Produkt, das noch nicht näher untersucht wurde.

9. Verhalten der Camphen-epi-sec-carbonsäure (Formel IV) bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion.

47,4 g Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° wurden in 100 g Eisessig gelöst, mit 10 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,4 versetzt und im Wasserbade 30 Stunden auf 58—62° erwärmt, darauf wurde mit Eisstückchen versetzt, wodurch sich das Reaktionsprodukt als Öl abschied, dieses wurde in Äther aufgenommen und über geglühtem neutralen Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung wurde in ein Fraktionskölbchen gefüllt und der Äther sowie die gelöste Essigsäure abdestilliert, dabei war erforderlich, die letzten Reste der Essigsäure an der Wasserstrahlpumpe unter schwachem Erwärmen der Substanz längere Zeit abzusaugen. Darauf wurde der Kolbeninhalt im Vakuum fraktioniert destilliert. Ein Teil ging im Intervall von 120—155° bei 6 mm über. Die Temperatur des Ölbades betrug zunächst 170°; als bei der Innentemperatur von 155° nichts mehr überging, wurde die Vorlage gewechselt und die Temperatur des Ölbades auf 190 bis 200° gesteigert. Es destillierte von 168—190° eine zähe, kaum noch bewegliche Substanz über, die durch Reiben der Glaswand zum beginnenden Erstarren gebracht werden konnte. Diese höher siedende Fraktion ist ein Gemisch zweier Acetate, sie war durch fraktionierte Destillation nicht weiter zu zerlegen, doch konnten die Bestandteile durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Ligroin voneinander getrennt werden.

10. Trennung und Reinigung der Acetate, sowie ihre Verseifungs- und Spaltungsprodukte.

A. Acetyl-δ-hydroxycamphan-epi-carbonsäure (Acetylborneol-para-carbonsäure), Schmp. 159° (Formel XV).

δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (para-Borneolcarbonsäure), Schmp. 180—181° (Formel XVI).

δ-Oxocamphan-epi-carbonsäure (para-Camphocarbonsäure), Schmp. 133—134° (Formel XVII).

Beim Behandeln des Gemenges der Acetate mit Ligroin vom Sdp. 35° (Pentan) bildet sich zunächst eine klare, dickflüssige Lösung, aus der beim Verdünnen mit Ligroin und Reiben der Gefäßwand, mitunter aber auch von selbst ein weißer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und noch zweimal mit Ligroin digeriert wurde. Aus dem Filtrat fiel nach einiger Zeit noch eine kleine Menge dieser Substanz aus, die ebenfalls abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und zu dem übrigen hinzugefügt wurde. Der erhaltene Niederschlag zeigte nach dem Trocknen den Schmp. 152°, er wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 159° konstant. Wird die Substanz mit trockenem Äther in der Wärme bis zur Sättigung digeriert, so krystallisiert beim langsamen Verdunsten des Äthers die Acetylborneol-para-carbonsäure in schönen wasserhellen, tafelförmigen Krystallen aus. Die Ausbeute betrug 7 g.

0,1830 g gaben 0,4333 g CO_2 und 0,1362 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_4$. Gef. f. C (65,00) $-0{,}40\,\%$; f. H (8,33) $\pm 0{,}00\,\%$.

Aus heißem Toluol krystallisiert das Acetat in kleinen Blättchen aus, die aber durch eingeschlossenes Toluol verunreinigt sind und unscharf schmelzen; besser dient verdünnte Essigsäure zum Umkrystallisieren. Zur Darstellung der freien para-Borneolcarbonsäure (Formel XVI) wurden 2 g Acetat in 50 ccm starker Kalilauge gelöst und 1,5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei Anwendung von sehr konzentrierter Kalilauge schied sich das Kaliumsalz der Säure zum Teil in gut ausgebildeten Blättchen ab, die auf Zusatz von Wasser leicht wieder in Lösung gingen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel zunächst nichts aus. Erst nachdem die Lösung eine Stunde

im Eisschrank gestanden hatte, waren schöne helle Nadeln ausgefallen, die aus heißem Wasser umkrystallisiert, blättchenförmige Krystalle mit perlmutterartigem Glanz vom Schmelzpunkt 181° bildeten:

0,1980 g gaben 0,4856 g CO_2 und 0,1619 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$. Gef. f. C (66,66) +0,22 %; f. H (9,09) +0,06 %.

Die para-Borneolcarbonsäure wird durch alkalische Permanganatlösung zu einer para-Camphocarbonsäure (Formel XVII) oxydiert, 0,6 g Substanz wurden in wäßrigem Natriumcarbonat gelöst und mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstand kein Niederschlag, doch schieden sich bei längerem Stehenlassen im Eisschrank einige Krystalle ab. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther über Sulfat getrocknet und abdestilliert. In heißem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Sie krystallisiert daraus in zu Büscheln vereinten Nadeln vom Schmp. 133—134°.

0,1676 g gaben 0,4134 g CO_2 und 0,1213 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_3$. Gef. f. C (67,31) −0,03 %; f. H (8,22) −0,12 %.

Bei der Titration verbrauchten 0,1000 g Substanz 5,1 (±0,00) ccm n/10-NaOH.

B. (d + l)-sec-β-Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure [(d + l)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure], Schmp. 116° (Formel XII).

(d + l)-sec-β-Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure [(d + l)-Isoborneol-ortho-carbonsäure], Schmp. 169° (Formel XIII).

(d + l)-Bornylen-epi-carbonsäure (Δ) [(d + l)-Bornylencarbonsäure], Schmp. 110—111° (Formel III).

Aus der Ligroinlösung, die von dem bei 159° schmelzenden Acetat befreit war, krystallisierte bei längerem Stehen ein zweites Acetat aus. Es zeigte trotz mehrfachem Umkrystallisieren aus Pentan, worin es in gereinigtem Zustande schwer löslich ist, einen unscharfen Schmelzpunkt von 105—108°. Weiteres Umkrystallisieren aus höher siedendem Ligroin (70

bis 100°) änderte den Schmelzpunkt nicht. Daher wurde die Bertram-Walbaumsche Reaktion mit diesem unreinen Acetat nochmals vorgenommen. Nach der Behandlung erstarrte das von Äther und Eisessig befreite Acetat sofort im Destillierkölbchen. Es wurde aus Ligroin vom Sdp. 70—100° umkrystallisiert und daraus in harten, glitzernden Prismen erhalten, die einen scharfen Schmelzpunkt von 116° hatten.

0,2627 g gaben 0,6282 g CO_2 und 0,1978 g H_2O.
$C_{13}H_{20}O_4$. Gef. f. C (65,00) +0,22 %; f. H (8,33) +0,10 %.

Zwecks Verseifung wurden 3 g Acetat mit einer Lösung von 2,5 g Kalihydrat in 5 ccm Wasser versetzt und 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern fiel ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde darauf in den Eisschrank gestellt, über Nacht schieden sich noch einige Krystalle aus. Das Filtrat davon wurde ausgeäthert, wodurch noch eine geringe Menge Substanz gewonnen wurde. Die so gewonnenen Proben zeigten den gleichen Schmelzpunkt, Ausbeute 2,4 g. In heißem Toluol ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich, sie schließt von dem Lösungsmittel ein oder enthält Krystalltoluol und schmilzt deshalb unscharf bei 164—166°. Aus heißem Wasser krystallisiert sie dagegen in kleinen schimmernden Blättchen vom scharfen Schmp. 172°.

0,2053 g gaben 0,5022 g CO_2 und 0,1683 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_3$. Gef. f. C (66,66) +0,05 %; f. H (9,09) +0,10 %.

Eine Lösung der Säure in Benzol ist optisch inaktiv. Durch Kaliumpermanganat wird die Säure nicht oxydiert. 1 g Oxysäure wurde in wäßrigem Natriumcarbonat gelöst und mit 2,2 g Kaliumpermanganat in 2 prozent. Lösung einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Aufarbeiten wurde die unveränderte Oxysäure mit dem Schmp. 172° wiedergewonnen. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in der Ausführung, wie sie bei dem Gemisch der aktiven Borneolcarbonsäuren von Bredt und Sandkuhl[1]) beschrieben worden ist, wurde Bornylencarbonsäureanhydrid und aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Bornylencarbonsäure erhalten, Schmp. 110—111°. Große charakteristische Krystalle aus Ligroin.

[1]) Ann. Chem. 366, 52 (1909).

0,195 g gaben 0,5259 g CO_2 und 0,1561 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Gef. f. C (73,28) +0,05 %; f. H (8,95) −0,02 %.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand aus der Oxysäure vom Schmp. 172° inaktive Camphersäure. 1,5 g Oxysäure wurden mit 21 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,27, im Schwickerathkolben 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Säure ging bald in Lösung. Die Flüssigkeit wurde in einer Schale eingeengt. Beim Erkalten schieden sich prismatische Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert, in den für Camphersäure charakteristischen Prismen vom Schmp. 202 bis 203° herauskamen.

0,2041 g gaben 0,4455 g CO_2 und 0,1461 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Gef. f. C (59,96) −0,43 %; f. H (8,05) −0,04 %.

Bei der Titration verbrauchten:

0,1063 g (10,6) −0,1 ccm n/10-NaOH.
0,1006 g (10,06) −0,06 ccm n/10-NaOH.

Eine Mischprobe mit inaktiver Camphersäure, erhalten aus inaktiver Borneolcarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, schmolz bei derselben Temperatur von 202—203°.

Abspaltung von Essigsäure aus der Acetylborneol-para-carbonsäure und der (d + l)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure.

Die bei der Vakuumdestillation der acetylierten Camphencarbonsäure erhaltene erste Fraktion vom Sdp. 120—155° ist ein Gemenge von para-Borneolcarbonsäurelacton, (d + l) Bornylencarbonsäure und einer ungesättigten Säure, die wahrscheinlich mit der Bornylencarbonsäure isomer ist. Wiederholtes Destillieren dieses Anteils bei 6 mm Druck lieferte einen geringen Vorlauf, der von 120—145° überging. Der von 145 bis 155° siedende Anteil war in allen Lösungsmitteln leicht löslich und nicht zum Krystallisieren zu bringen. Beim Verreiben einer Probe mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung blieb ein Teil ungelöst und wurde fest, er zeigte die Eigenschaften eines Lactons. Zwecks Gewinnung dieses Lactons wurde der ganze Kolbeninhalt mit eiskalter, gesättigter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt und das ungelöst Gebliebene in Äther aufgenommen. Dasselbe Lacton

wurde aus der Acetylborneol-para-carbonsäure vom Schmp. 159° (Formel XV) bei schnellem Erhitzen erhalten. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 182°. Aus Äther wurden schöne nadelförmige Krystalle vom Schmp. 184—187° erhalten. Außer diesem Lacton ergibt die trockene Destillation sowohl der Acetylborneol-para-carbonsäure wie der daraus dargestellten Oxysäure eine ungesättigte Säure, die aus obiger Natriumcarbonatlösung beim Ansäuern in schleimiger Form ausfällt. Lacton und Säure müssen noch näher untersucht werden.

Die (d + l)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure vom Schmp. 116° (Formel XII) gibt, wie bereits vorher gezeigt wurde, bei der trockenen Destillation (d + l)-Bornylencarbonsäure vom Schmp. 110—111°. Dieselbe Bornylencarbonsäure bildet sich auch bei der Vakuumdestillation des obigen Acetatgemenges. Die Natriumcarbonatlösung, aus der das Lacton mit Äther aufgenommen war, wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat fraktioniert destilliert. Fraktion I 145—147°; II 147—149°; III 149—155° bei 6 mm. Die zweite Fraktion begann beim Abkühlen mit Eis zu krystallisieren und war nach zwei Tagen großenteils erstarrt. Die abgepreßten Krystalle wurden zweimal aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 107—109° und änderte sich nicht bei nochmaligem Umkrystallisieren aus viel Wasser. Bei derselben Temperatur schmilzt die inaktive Bornylen-Δ'-epi-carbonsäure(1). Eine Mischprobe mit aus inaktivem Campher hergestellter Bornylencarbonsäure schmolz ebenfalls bei 107—109°. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Hydrobromid dargestellt:

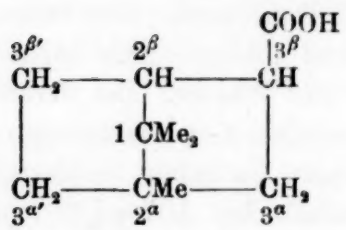
In einem gut schließenden Fläschchen mit Glasstopfen wurden 1,5 g der flüssigen Fraktion (120 - 155°) in 20 ccm Eisessig–Bromwasserstoff gelöst und 24 Stunden geschüttelt. Die Hauptmenge ging in Lösung und fiel gegen Ende der Reaktion wieder aus. Der ganze Inhalt wurde in einem Mörser mit Eisstückchen verrieben, bis die Substanz die schleimige Beschaffenheit verloren hatte, sie wurde dann auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Sie krystallisierte aus Pentan in glitzernden Krystallen vom Schmp. 137°; dieser ist identisch mit dem Schmelzpunkt der inaktiven β-Bromhydrobornylencarbonsäure, die zum Vergleich aus inaktivem Campher dar-

gestellt wurde. Auch eine Mischprobe der Bromide ergab den gleichen Schmp. 137°. Besonders gut ausgebildete Krystalle dieses Bromids werden aus höher siedendem Ligroin (Sdp. 70 bis 100°) erhalten. Die beiden Hydrobromide, die im Hinblick auf die oben angegebenen Eigenschaften bereits als identisch bezeichnet werden konnten, erwiesen sich auch als übereinstimmend bei der Darstellung der Natriumsalze und ihrer Umsetzungsprodukte. Beim Verreiben mit Natriumcarbonatlösung, die 450 g Krystallsoda auf ein Liter Wasser enthielt, schied sich das schwer lösliche Natriumsalz in Blättchen aus. Beim Kochen zerfiel dasselbe in derselben Weise wie die aktive Verbindung[1]) in Bornylen, inaktives Camphenhydratmeso-carbonsäurelacton (γ-Oxycarbohydrocamphensäurelacton), Schmp. 170° und inaktive Bornylencarbonsäure.

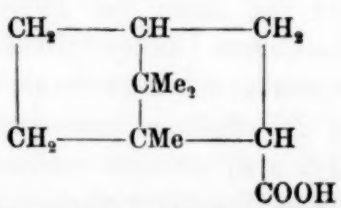
Vorschläge zur Nomenklatur von Carbonsäuren der Camphan-, Bornylen-, Camphen- und Borneolreihe

(vgl. dies. Journ. [2] **97**, 2).

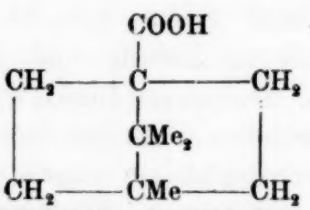
1. Camphancarbonsäuren.



Camphan-sec-epi-carbonsäure, p-Mesomethylen [1,1,2^a trimethyl]-R-hexansäure 3$^\beta$.



Camphan-sec-allo-carbonsäure, p-Mesomethylen [1,1,2^a trimethyl]-R-hexansäure 3^a.

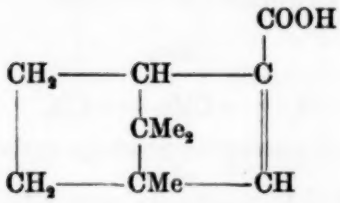


Camphan-tert-carbonsäure, p-Mesomethylen [1,1,2^a trimethyl]-R-hexansäure 2$^\beta$.

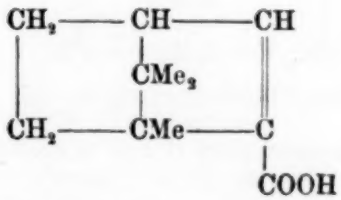
---

[1]) J. Bredt, Ann. Chem. **366**, 54 (1909).

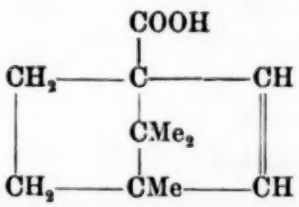
2. Bornylencarbonsäuren.



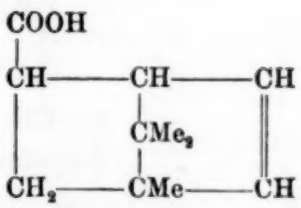
Bornylen-epi-carbonsäure (Δ),
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$-säure 3^{β}.



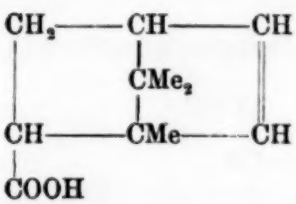
Bornylen-allo-carbonsäure (Δ),
p-Mesomethylen-[1, 1, 2^{α}-trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$-säure 3^{α}.



Bornylen-epi-tert-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$-säure 2^{β}.

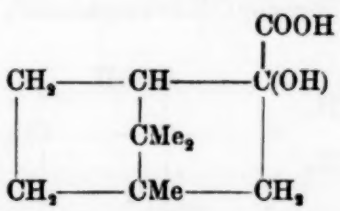


Bornylen-epi-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$-säure $3^{\beta'}$.

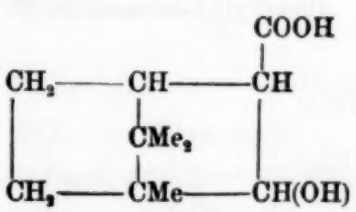


Bornylen-allo-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$-säure $3^{\alpha'}$.

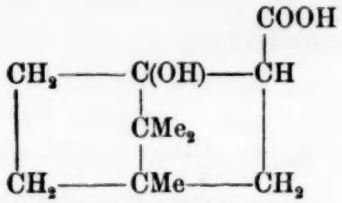
3. Hydroxycamphan-epi-carbonsäuren.



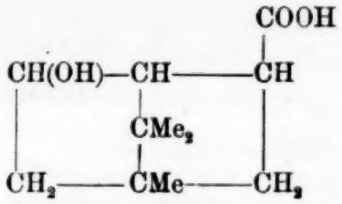
α-Hydroxycamphan-epi-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexan [$3^{\beta\beta}$ ol-säure].



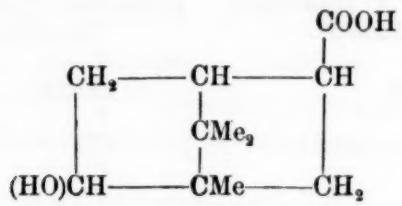
sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbon-
säure,
Borneol-ortho-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-
R-hexan [3^{α} ol-3^{β} säure].



tert-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-R-hexan-[2^{β} ol-3^{β} säure].

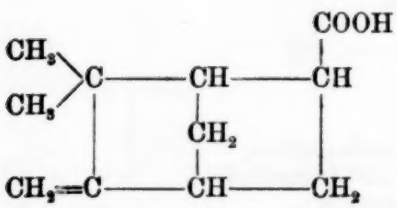


γ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure,
Epi-Borneol-meta-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-R-hexan-[$3^{\beta'}$ ol-3^{β} säure].

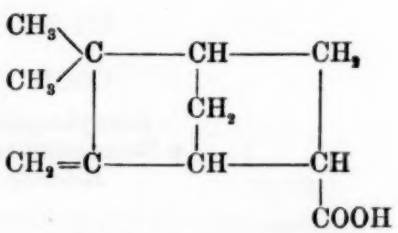


δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure,
Borneol-para-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{α} trimethyl]-R-hexan-[$3^{\alpha'}$ ol-3^{β} säure].

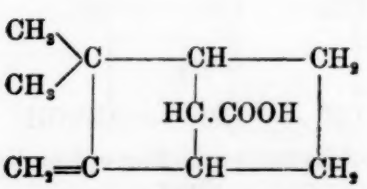
4. Camphencarbonsäure.



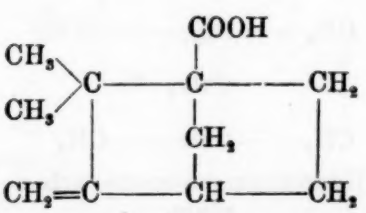
Camphen-epi-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha'}$ methen-$3^{\beta'\beta'}$ dimethyl]-R-hexansäure 3^{β}.



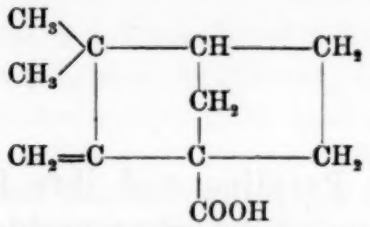
Camphen-allo-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha'}$ methen-$3^{\beta'\beta'}$ dimethyl]-R-hexansäure 3^{α}.



Camphen-meso-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen-1-säure
[3^{α} methen-$3^{\beta\beta}$ dimethyl-R-hexan.

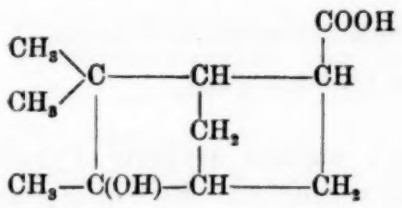


Camphen-epi-tert-carbonsäure,
p-Mesomethylen [3^{α} methen-$3^{\beta\beta}$ dimethyl]-R-hexansäure 2^{β}.

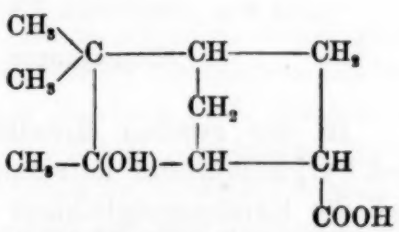


Camphen-allo-tert-carbonsäure,
p-Mesomethylen [3^{α} methen-$3^{\beta\beta}$ dimethyl]-
R-hexansäure 2^{α}.

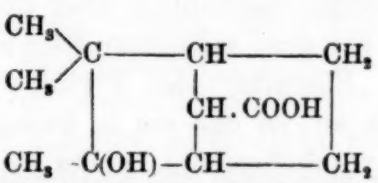
5. Camphenhydratcarbonsäuren.



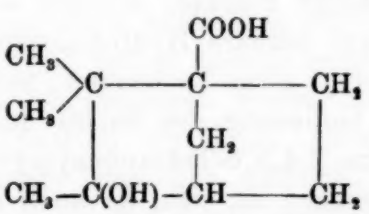
Camphenhydrat-epi-sec-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha'\alpha'}$ methyl-ol-
$3^{\beta'\beta'}$ dimethyl]-R-hexansäure 3^{β}.



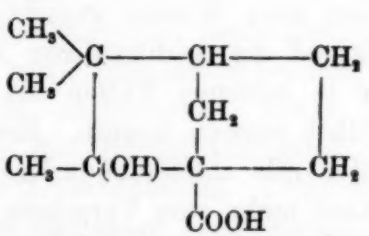
Camphenhydrat-allo-sec-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha'\alpha'}$ methyl-ol-
$3^{\beta'\beta'}$ dimethyl]-R-hexansäure 3^{α}.



Camphenhydrat-meso-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen-1 säure [$3^{\alpha\alpha}$ methyl-ol-
$3^{\beta\beta}$ dimethyl]-R-hexan.



Camphenhydrat-epi-tert-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha\alpha}$ methyl-ol-
$3^{\beta\beta}$ dimethyl]-R-hexansäure 2^{β}.



Camphenhydrat-allo-tert-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [$3^{\alpha\alpha}$ methyl-ol-
$3^{\beta\beta}$ dimethyl]-R-hexansäure 2^{α}.

Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV.[1])

Von

Walther Dilthey.

(Mitbearbeitet von **J. Nüsslein, Heinr. Meyer, H. Kaffer.**)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 18. März 1922.)

In der zweiten Mitteilung[2]) wurden arylierte Pyrylium- und Pyridiniumsalze miteinander verglichen. Es wurde gezeigt, daß die Existenzmöglichkeit und auch Beständigkeit der Pyryliumsalze durch zunehmende Arylierung nicht wesentlich beeinflußt wird. Tetraphenylpyryliumsalze sind nach den bekannten Methoden leicht erhältlich, Pentaphenylpyryliumsalze zwar etwas schwieriger darstellbar, aber doch recht beständig, was insbesondere bei dem salzsauren Salz zutrifft. Demgegenüber nimmt die „Basizität" des Pyridins mit zunehmender Phenylierung stark ab, so daß sie in bezug auf die Existenzmöglichkeit der Hydrohalogenide bereits beim 2,4,6-Triphenylpyridin so schwach ist, daß sie bis vor kurzem[3]) übersehen werden konnte. Nach unseren Versuchen liefern triarylierte Pyridine nicht allein sehr beständige Pikrate, sondern auch, sofern man Wasser ausschließt, gut faßbare Hydrohalogenide, während die Addition von Jodmethyl zwar beobachtet, jedoch nur in seltenen Fällen bis zur Isolierung des Salzes durchgeführt werden konnte. Erst beim 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin schien alle salzbildende Kraft gewichen zu sein, da auch kein Pikrat mehr zum Vorschein kam. Dabei arbeiteten wir durchweg in alkoholischer Lösung. Als wir einen solchen Versuch

[1]) 3. Mitteilung: Ber. 55, 57 (1922).

[2]) Dies. Journ. [2] 102, 209 (1921).

[3]) Reddelien, Ber. 53, 334; W. Dilthey u. F. Kiefer, Ber. 53, 622 (1920).

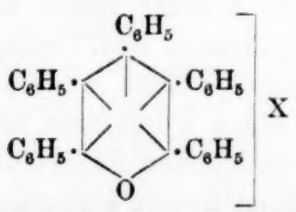
an dem Beispiel des 2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridins jedoch in ätherischer Lösung ausführten, fiel ein Pikrat aus, das bei erhöhtem Schmelzpunkt recht beständig schien, jedoch aus Eisessig oder Alkohol, auch wenn sie Pikrinsäure im Überschuß enthielten, nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden konnte. Danach prüften wir 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin selbst in ätherischer Lösung auf Pikratbildungsfähigkeit und erhielten ein normales Pikrat, das seinerzeit übersehen werden konnte, weil es in heißem Alkohol zerfällt und weil sein Schmelzpunkt (192°) nur so wenig über dem der Base liegt, daß wir unreines Pikrat für angefärbte Base gehalten haben.

Pentaphenylpyridin nun löst sich in reichlich Äther glatt auf. Aber, als wir diese Lösung mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzten, blieb sie tagelang klar. Erst nach dem Verdunsten des Äthers auf $^1/_4$ bis $^1/_3$ erschienen gelbe Krystalle, die von denen der Komponenten verschieden waren. Ihr Schmelzpunkt lag im Durchschnitt von drei Darstellungen bei 235°, also unter dem der Base (242°). Sie stellen jedoch das sehr labile Pikrat des Pentaphenylpyridins vor, wie zwei an Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen zeigen. Viel besser als mittels des Pikrats lassen sich die äußerst schwachen salzbildenden Tendenzen des Pentaphenylpyridins mit Überchlorsäure erweisen, welche zu einem bei 299° schmelzenden, ziemlich beständigen Perchlorat führt.

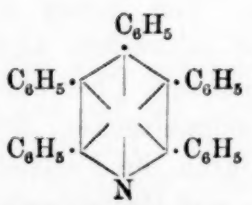
Durch die Feststellung der salzbildenden Fähigkeiten der Tetra- und Pentaphenylpyridine werden unsere bisherigen Vorstellungen über die die Basizität herabsetzende Wirkung bei zunehmender Arylierung nicht beseitigt, sondern nur modifiziert. Während früher bereits beim Triphenylpyridin keine Basizität mehr angenommen wurde, können wir heute solche bei höchstphenylierten Pyridinen einwandfrei nachweisen. Diese Erkenntnis war nur möglich durch die Berücksichtigung der dissoziierenden Kraft verschiedener Lösungsmittel. Triphenylpyridin ist in heißer konzentrierter Salzsäure zwar löslich — dies läßt auf Salzbildung schließen, da Triphenylpyridin in heißem Wasser unlöslich ist —, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert wieder ab. Die dissoziierende Kraft des Wassers ist also größer als die säurebindende der Base. Beim Ersatz des Wassers ganz oder teil-

weise durch Alkohol wird die Dissoziation zurückgedrängt und das Salz isolierbar. Bei den Pikraten, die gewöhnlich aus Alkohol hergestellt werden, verhindert die dissoziierende Wirkung des Alkohols erst bei den Tetraphenylpyridinen die Bildung des Salzes, die jedoch in dem noch schwächer dissoziierenden Äther möglich wird. Das Pikrat des Pentaphenylpyridins endlich wird auch durch viel Äther gespalten und kann nur schwierig als Individuum charakterisiert werden. In ihm ist die Bindung zwischen Base und Säure so schwach, daß es sich beim Erhitzen fast wie ein Gemenge verhält, welches unterhalb dem Schmelzpunkt der Base zur Verflüssigung kommt. Es ähnelt daher ganz einer lockeren Molekülverbindung, deren Bindung wir nicht mehr durch Hauptvalenzen auszudrücken pflegen.

Aus dem Gezeigten geht wohl zur Genüge hervor, daß die säurebindende Kraft durch die Arylierung beim Pyridin abnimmt.[1]) Halten wir demgegenüber die Leichtigkeit der Darstellung und die große Beständigkeit der Tetra- und Pentaphenylpyryliumsalze, deren halogenwasserstoffsaure Salze ohne Schwierigkeit erhältlich sind,



Pentaphenylpyryliumsalz
(alle Salzformen sind sehr beständig; Hydrochloride aus Alkohol mit Salzsäure umkrystallisierbar)

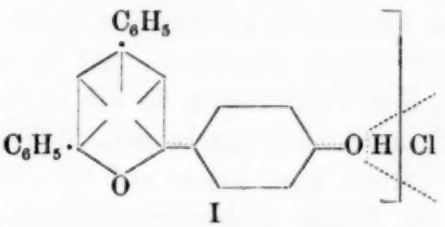


Pentaphenylpyridin
(äußerst schwach basisch, keine Hydrohalogenide, keine Alkyljodide, sehr labiles Pikrat, nur Perchlorat beständig)

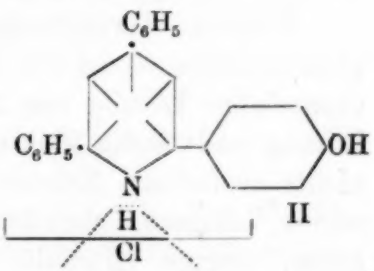
so bleibt unsere Schlußfolgerung, daß, wenn man die „basischen" Eigenschaften am Stickstoff- oder Sauerstoffatom haftend annimmt, in den vorliegenden Verbindungen der Sauerstoff basischer sein muß als der Stickstoff, bestehen. Der Unterschied in der Basizität ist aber nicht mehr so kraß ausgebildet

[1]) Auch beim Übergang vom Pyridin selbst zum arylierten Pyridin dürfte dies der Fall sein, obwohl hier die Beobachtung durch die verschiedene Löslichkeit der Basen in Wasser erschwert ist.

wie es früher der Fall schien und deshalb muß der Einwand, der ganze Unterschied könne zurückgeführt werden auf den Umstand, daß es sich im Falle der N-Verbindungen um Additions-, im anderen um Substitutionssalze handle, welchen stets eine größere Beständigkeit zugeschrieben wird als jenen, besonders berücksichtigt werden. Dies kann geschehen durch einen Vergleich von Pyrylium- und Pyridinsalzen mit freiem Hydroxyl in p-Stellung eines oder mehrerer Phenylreste. Als Beispiel sei das 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid[1]) I



I



II

gewählt, das, mit schwachen Alkalien seine Säure verlierend, in das zugehörige, wasserunlösliche Violon übergeht, sich also durchaus wie ein Anlagerungssalz verhält. In angesäuertem Wasser hingegen ist es durchaus beständig, und es genügt schon eine sehr geringe Essigsäurekonzentration, um den Farbenumschlag nach Violett zu verhindern. Das entsprechende Pyridinsalz[2]) II zeigt nun zwar infolge des die Basizität erhöhenden freien Hydroxyls eine größere Beständigkeit gegenüber Wasser als die zugehörenden hydroxylfreien Salze, und ist z. B. gegenüber konzentrierter Salzsäure beständig. In Wasser aber, auch wenn dasselbe mit Salzsäure angesäuert ist, kann es sich zwar momentan lösen, zerfällt aber alsdann in Säure und Base. Dieses Verhalten kann besonders gut bei den Tri-(p-oxyphenyl)pyridinsalzen beobachtet werden, die sich in destilliertem Wasser zunächst klar lösen, sehr bald aber durch Abscheiden der Base Zersetzung anzeigen; dies wird auch durch 30prozent. Essigsäure nicht verhindert. Lösungen von Oxypyryliumsalzen in reinem Wasser sind demgegenüber tagelang haltbar.

---

[1]) Ber. **52**, 1195 (1919).
[2]) Dies. Journ. [2] **102**, 209 (1921).

Nur dadurch, daß wir den negativen Rest in allen echten Salzen in die zweite Zone verlegen und ihm keine bestimmte Stelle im positiven Ion zuweisen, also auch die Basizität nicht lokalisieren, können wir derartige Erscheinungen widerspruchslos formulieren.

Versuche.

Pentaphenylpyridin.

Pikrat. Versetzt man eine ätherische Lösung von Pentaphenylpyridin — es ist in Äther schwer löslich — mit einer ebensolchen Lösung von 2—$2^1/_2$ Mol. Pikrinsäure, so bleibt die Lösung vollständig klar und läßt auch nach tagelangem Stehen nichts ausfallen. Erlaubt man jedoch dem Äther auf $^1/_3$—$^1/_4$ seines Volumens abzudunsten, so bilden sich warzenförmige, gelbe, orange Krystalle oder derbe Prismen, die von den Formen der Base und Säure verschieden sind. Diese Krystalle lassen sich nicht umkrystallisieren und lösen sich nach Wiederherstellung der ursprünglichen Äthermenge wieder ganz auf. Sie werden daher durch Abgießen von der Mutterlauge befreit, ganz kurz mit Äther gewaschen und Schmelzpunkt, sowie Zusammensetzung durch Beobachtung an Präparaten verschiedener Darstellung ermittelt. Als Schmelzpunkte ergaben sich 233°, 235° und 237°, während die Base bei 242° schmilzt.

0,1248 g gaben 8,7 ccm N bei 21° und 741 mm.
0,1188 g „ 9,1 ccm N bei 27° „ 740 mm.

Berechnet für $C_{41}H_{28}O_7N_4$:		Gefunden:	
N	8,1	7,89	8,1 %.

Perchlorat. Eine kalte Eisessiglösung von Pentaphenylpyridin versetzt man mit 70 prozent. Überchlorsäure in geringem Überschuß. Das Perchlorat scheidet sich nach kurzer Zeit krystallinisch ab. Die farblosen Krystalle bekommen beim Auswaschen mit Äther einen grünlichen Stich. Schmp. 299°.

0,1543 g gaben 0,0393 g AgCl.

Berechnet für $C_{35}H_{26}O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	6,33	6,3 %.

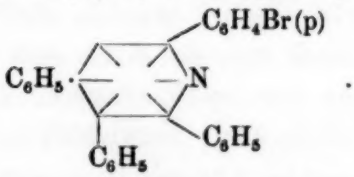
2,4,5,6-Tetraphenylpyridin.

Pikrat. Die bei 182° schmelzende Pyridinbase[1]) wird kalt in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Man erhält winzige, gelbe Nädelchen vom Schmp. 192—193°. Zersetzen sich bei Auflösen in Alkohol.

0,0794 g gaben 6,4 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_7N_4$:		Gefunden:
N	9,15	9,05 %.

2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin,



Zur Bereitung dieser Verbindung löst man das Eisensalz des ihr entsprechenden Pyryliumchlorids[2]) in Alkohol und leitet mehrere Stunden Ammoniak in die heiße Lösung. Nach Abfiltrieren vom Eisenschlamm gewinnt man die Base durch Abkühlen. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 172°.

0,2184 g gaben 5,15 ccm N bei 27° und 740 mm.

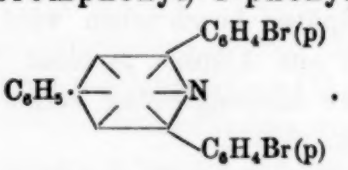
Berechnet für $C_{29}H_{20}NBr$:		Gefunden:
N	3,0	2,6 %.

Pikrat. Aus Äther. Schmp. 226°. Läßt sich nicht ohne Zersetzung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. Wasser spaltet Pikrinsäure ab.

0,0851 g gaben 6,42 ccm N bei 27° und 737 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{23}O_7N_4Br$:		Gefunden:
N	8,1	8,35 %.

2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyridin,



Dieses Pyridin wurde analog dem vorigen aus dem Eisensalz des 2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid[2]) er-

[1]) W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).

[2]) Wird später beschrieben.

halten. Da die Verbindung mit dem Eisenschlamm ausfällt, muß sie durch verdünnte Salzsäure von demselben befreit werden. Aus Aceton mit Eisessig oder Alkohol farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 196°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Aceton, Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit schwach grünlichgelber Fluorescenz auf.

0,477 g gaben 11,2 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}NBr_2$:		Gefunden:
N	2,7	2,89 %.

Hydrochlorid. Leitet man in die Chloroformlösung der Base Chlorwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald intensiv gelb, aber erst nach längerer Zeit fällt das Salz in citronengelben Nadeln aus. Gewichtskonstant getrocknet.

0,4088 g verbrauchten 7,74 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

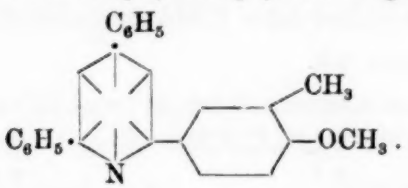
Berechnet für $C_{23}H_{16}NClBr_2$:		Gefunden:
Cl	7,07	7,03 %.

Pikrat. Aus ätherischer Lösung. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 212°.

0,172 g gaben 12,4 ccm N bei 16,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_7N_4Br_2$:		Gefunden:
N	8,1	8,3 %.

2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin,



Auch dieses Pyridin wird aus der entsprechenden Pyryliumverbindung, die später beschrieben wird, mit Ammoniak erhalten. Es bildet aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Seine Eisessiglösung zeigte lebhafte, gelbstichig grüne Fluorescenz.

0,0864 g gaben 3,35 ccm N bei 25,5° und 733 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}ON$:		Gefunden:
N	3,99	4,27 %.

Pikrat. Beim Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösung der Komponenten entsteht sofort ein voluminöser

Niederschlag, der, aus Eisessig umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 223—224° ergibt.

0,1321 g gaben 11,45 ccm N bei 19,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{24}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,65	9,86 %.

Hydrochlorid. Aus der heißen alkoholischen Lösung der Pyridinbase durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Zugabe des gleichen Volumens konzentrierter wäßriger Salzsäure. Nach Eiskühlung glaswollartige, grünlichgelbe Krystallfäden vom Schmp. 100—104°. Da die Substanz mit Wasser sofort dissoziiert, konnte sie nur mit Äther gewaschen werden, wurde dann im Kalkexsiccator gewichtskonstant getrocknet.

0,1773 g verbrauchten 4,7 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{22}ONCl$:		Gefunden:
Cl	9,14	9,4 %.

2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin.

Die Entmethylierung voranstehender Pyridinbase geschah durch etwa 4stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure bei 150—160° im Rohr. Das gelbe Hydrochlorid wurde in Alkohol aufgenommen und die Base mit Ammoniak gefällt. Aus etwa 60prozent. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 151 bis 152°. Die Verbindung löst sich in Eisessig ohne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie unter Salzbildung oberflächlich gelb und löst dann langsam mit gelbstichig grüner Fluorescenz, die nach etwa 14 Tagen in Blau übergegangen ist.

0,1636 g gaben 6,35 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}ON$:		Gefunden:
N	4,15	4,3 %.

Pikrat. Eine alkoholische Lösung der entmethylierten Pyridinverbindung wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Aus Alkohol schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 232°.

0,1929 g gaben 17,25 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,89	10,0 %.

Die Mischschmelzprobe dieses Pikrats mit dem der methylierten Verbindung ergab eine Depression auf etwa 216°.

Acetylverbindung. Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms obiger Pyridinverbindung durch den Acetylrest geschah durch höchstens $1^1/_2$ stündiges Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natron. Das zunächst ölig erhaltene Reaktionsprodukt erstarrte unter Wasser und ergab nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 99—101°. Während die Ausgangspyridinbase, ihrer freien Hydroxylgruppe entsprechend, in Alkali leicht löslich ist, ist dies die Acetylverbindung nicht mehr, und auch kurzes Aufkochen vermag sie nicht mehr zu verseifen. Wenig konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Acetylverbindung mit lebhaft grüner Fluorescenz auf, z nächst ohne Abspaltung des Acetyls. Erst nach einiger Zeit findet dies statt, was sich durch Verschwinden der Fluorescenz kund tut. Hiernach fällt Wasser die in Alkali leicht lösliche Base mit freiem Hydroxyl. In Eisessig zeigt die Acetylverbindung lebhafte violettblaue Fluorescenz.

0,121 g gaben 4,3 ccm N bei 26,5° und 740 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
N	3,69	3,94 %.

Pikrat der Acetylverbindung. Der durch die Acetylgruppe verminderten Basizität der Pyridinverbindung wegen muß dieses Pikrat aus ätherischer Lösung hergestellt werden. Es scheidet sich nach einigen Tagen in gelben, warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 126—127° ab. Auf Umkrystallisieren mußte verzichtet werden.

0,1645 g gaben 13,6 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{24}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,21	9,16 %.

Die Reindarstellung des Trimethylens.

Von

Max Trautz und **Karl Winkler.**

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Wenn man das ungeheure Beobachtungsmaterial der organischen Chemie für eine quantitative Behandlung der Umwandlungsvorgänge fruchtbar machen will, für ein Ziel, das der eine von uns (T.) seit 20 Jahren verfolgt, so muß man Grenzfälle untersuchen: Solche, wo wegen der außerordentlichen Größe der Molekeln bereits glatte Additivitäten oder Periodizitäten hervortreten, und anderseits solche, wo derartiges durch die Kleinheit der Molekeln ausgeschlossen ist, also extrem hohe Glieder homologer Reihen und anderseits ihre Anfangsglieder. Das kann heute, nachdem die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit *erfahrungs*gemäß[1]) im ganzen klar liegen, mit Nutzen geschehen. Eine Reihe weiterer Arbeiten wird andere Grenzfälle behandeln (besonders geeignet ist eine Reihe von Fällen aus Arbeiten der Herren Wieland und Schlenk).

Es ist bemerkenswert, daß der einfachste Ring, den die organische Chemie kennt, das Trimethylen oder Cyclopropan, bisher noch nie leidlich rein dargestellt worden ist, und daß man auch über seine Umwandlungsverhältnisse noch keine sicheren Kenntnisse besaß, auch seine Eigenschaften bisher erst sehr unvollkommen gekannt hat.

Wir haben deshalb die Reindarstellung des Gases unternommen und einige Eigenschaften von ihm festgelegt. Über seine Umwandlung in Propylen berichten wir a. a. O.

Darstellung des Trimethylens.

Zu diesem Zweck wurde ein Apparat gebaut, der es gestattet, gleichzeitig größere Mengen des Gases zu entwickeln,

[1]) M. Trautz, Heidelb. Akad.-Ber. 1917, 14. Abt., Math.-naturw. Kl. Hier die Literatur. Ders., Z. f. anorg. u. allg. Chem. 102, 81 (1918).

zu verflüssigen und zu reinigen. Er sei an Hand der beigegebenen Fig. 1 erklärt, vor allem auch wegen seiner vielfachen Verwendbarkeit für die Zwecke der darstellenden Chemie.

In dem etwa 500 ccm fassenden Schliffkolben *a* wurde aus Trimethylenbromid, Zink und Amylalkohol das Trimethylen entwickelt (100 g Trimethylenbromid, 40 g Zinkwolle, 160 g Amylalkohol). Erwärmt wurde mit dem Bad *b*, das eine gesättigte $CaCl_2$-Lösung und ein Thermometer *Th* enthielt. Zwischen 90 und 100° beginnt langsame Gasentwicklung, bei 100—115° erfolgt sie lebhaft und bei konstant gehaltener Temperatur sehr gleichmäßig. Von dem Kolben *a* gelangt das Gas in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Schlange *c*,

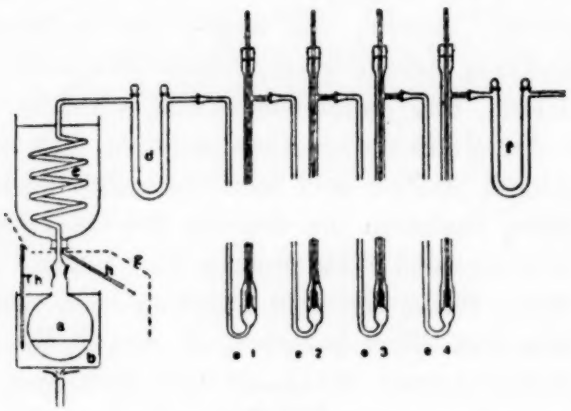


Fig. 1.

in der mitgerissene Alkoholdämpfe kondensiert werden. Das Gas streicht dann durch ein je zur Hälfte mit Chlorcalcium und grob gepulvertem Kali gefülltes U-Rohr *d* und gelangt von da in die vier hintereinandergeschalteten Fraktionierapparate e_1, e_2, e_3, e_4, deren Konstruktion unten eingehender beschrieben ist. Hinter dem letzten Fraktionierapparat folgt das U-Rohr *f* mit $CaCl_2$ zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Die Fraktionierapparate befanden sich in versilberten Leerwandgefäßen (Vakuumgefäßen) mit nur einem Durchsichtsstreifen zur Beobachtung des Thermometers. Eine große Asbestscheibe *g*...*g*...*g*... verringerte die Wärmestrahlung nach dem Eis–Kochsalzgemisch und den Leerwandbechern. Das Rohr *h* führte das Schmelzwasser weg.

Die vier Fraktionierapparate waren in Größe und Konstruktion einander vollkommen gleich.

Durch das Rohr *a* (Fig. 2) strömt das Gas ein, wird hier verflüssigt und sammelt sich in dem weiteren Gefäß *b*. In dieses ist das schwach konische Rohr *c* eingeschmolzen, in das der Thermometerkörper mit 1 mm Abstand ringsum genau hineinpaßt. Dadurch werden die absiedenden Gase gezwungen, den Thermometerkörper aufs innigste zu berühren. Am oberen Ende des Rohrs *c* tritt eine Verjüngung von *b* ein, so daß die

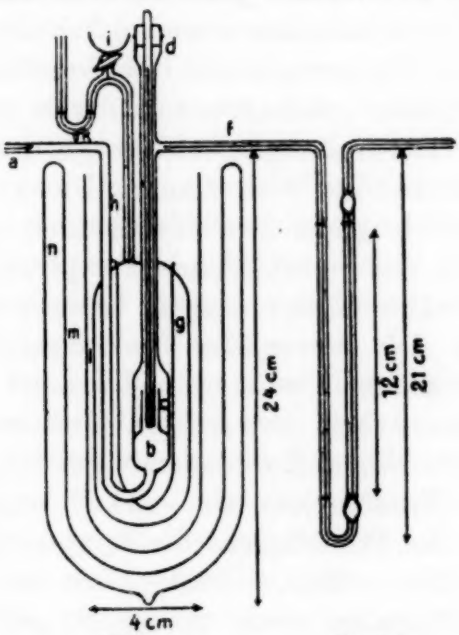


Fig. 2.

Fig. 3.

Gase gezwungen sind, das Thermometer wieder zu umspülen. Durch diese Einrichtung ist eine einwandfreie Bestimmung der Temperatur des Destillats sichergestellt. Da ferner der Thermometerfaden bis zu den abzulesenden Temperaturgraden vollkommen im Dampfraum bleibt, wird jegliche Berichtigung auf herausragenden Faden überflüssig. Das ist wegen der Größe des Fadenfehlers bei Pentan-(Ligroin- usw.)Thermometern sehr wichtig. Das Thermometer ist bei *d* eingeschliffen oder durch einen gut schließenden Kork geführt, der noch besonders abgedichtet ist. Bei *f* geht das absiedende Gas weg. Der ganze Apparat ist in den Glasmantel *g* eingeschmolzen, der mit reinem Toluol gefüllt ist. Aus *g* heraus führt das Steig-

rohr *h*, das oben ein kleines Toluolvorratsgefäß *i* mit Hahn trägt und durch einen Quecksilberfaden in *k* abgesperrt ist. Ein Kontakt ist bei *k* eingeschmolzen, ein zweiter endet verschiebbar über der äußeren Quecksilberkuppe. Ein in das Toluolgefäß eingeschmolzener Platindraht von 30 cm Länge dient zur Heizung dieses Miniaturthermostaten. Die Wirkungsweise ist aus der Zeichnung ersichtlich. Wie bei jedem großen Thermostaten wird die Temperatur selbsttätig geregelt. Der Thermostat ist von der stets kälter gehaltenen Toluol–Kohlensäuremischung *m* im Leerwandbecher *n* noch durch einen Luftmantel *l* getrennt. Die vier Wärmeregler zur Unterbrechung der Heizung werden nebeneinander geschaltet und durch zwei Akkumulatoren betrieben. Die Heizung selbst besorgte die 10-Voltleitung mit dem entsprechenden Widerstand. Die ganze Apparatur zeichnet sich durch große Betriebssicherheit aus, und man kann mit ihr die vier verschiedenen Temperaturen der Fraktionierapparate während der ganzen Versuchsdauer auf $^2/_{10}{}^0$ konstant halten. Die verwendeten Tieftemperaturthermometer erlaubten $^1/_{10}{}^0$ genau abzulesen und waren wie auch alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Meßinstrumente in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Da sich der Siedepunkt des Trimethylens zu $-34{,}5^0$ ergab, wurde bei der Darstellung des Trimethylens die Temperatur in e_1, e_2, e_3, e_4 auf $-28{,}0$, $-32{,}5$, $-36{,}5$, $-50{,}0^0$ konstant gehalten. Der Siedepunkt von Propylen wurde zu $-47{,}8^0$ gefunden und dementsprechend waren auch die Temperaturen bei der gebrochenen Destillation von Propylen wieder anders verteilt usf.

Die Hauptmengen der verflüssigten Gase sammelten sich dann jedesmal in e_3. Indem man nochmals von dieser Fraktion die ersten und letzten Anteile verwarf, bekam man die reinen Gase von ganz konstantem Siedepunkt. Sie wurden in flüssigem Zustand in starkwandigen Vorratsgefäßen von der Form Ostwaldscher Pyknometer mit etwa 3,5 ccm Inhalt aufbewahrt, die beiderseits abgeschmolzen wurden.

Durch diese Art der Verknüpfung von Entwicklung, Verflüssigung und gebrochener Destillation wird gerade der bei flüssigen Gasen sehr leicht eintretenden Erscheinung des Siedeverzugs in wirksamster Weise begegnet, da die neu ankommenden Gasbläschen stets für eine gute Durchrührung des Destillats

sorgen, was man sonst manchmal mit durchperlendem Wasserstoff erreicht hat. Außerdem wird durch den dauernden Gasstrom die genaue Temperaturmessung in einer Weise begünstigt, wie es sonst nicht zu erreichen ist.

Einige Eigenschaften des Trimethylens.

Zur Sicherheit wurde auch die Dampfdichte bestimmt. Ein dazu geeigneter Apparat war der folgende:

Ein Einstellmanometer für konstanten Nullpunkt trägt ein capillares T-Stück, an dessen einen Ast ein Zweiweghahn angesetzt ist, während der andere in einen rechtwinklig nach abwärts gebogenen Schliff endet. Dieser stellt die Verbindung mit einem etwa 300 ccm fassenden Kolben her, der oben und unten durch einen Hahn verschließbar ist. Zunächst pumpt man durch den unteren Hahn mit einer Wasserstrahlpumpe aus, schließt ihn dann und liest den Druck am Manometer ab. Am Zweiweghahn wird jetzt das Rohr mit dem verflüssigten Gas angesetzt, und die Capillare mit den ersten Gasblasen durchgespült. Dann läßt man durch Umstellen des Hahns das Gas in den Kolben absieden und liest das Manometer nach Schließung des Zweiweghahns wieder ab. Dann wird auch der obere Kolbenhahn geschlossen. War der Kolben vorher mit Luft gefüllt gewogen worden, so wägt man ihn jetzt gasgefüllt. Auswägen mit Quecksilber lehrt sein Volumen kennen. Bei diesen Wägungen gleicht man den Auftrieb des Kolbens durch einen zweiten gleichgroßen auf der Gegenseite aus. Unter Berücksichtigung des Barometerstands, der Temperatur, des Restdrucks der Luft beim Auspumpen, sowie des Gasdrucks berechnet sich die Dampfdichte. Es fand sich 1,45—1,49, während sich aus dem Molargewicht 1,449 für ideales Gas berechnet.

Der Siedepunkt bei 750 mm beträgt $-34{,}5°$, der Erstarrungspunkt ergab sich aus Messungen in flüssiger Luft zu $-127°$.

Die Dichte des flüssigen Trimethylens wurde bei der Temperatur des Kohlensäure–Toluolgemisches sehr sorgfältig bestimmt, da diese Konstanten später als Grundlage für die Analysierung von Trimethylen–Propylengemischen benutzt werden sollten. Die dazu verwendeten Pyknometer

hatten die in Fig. 3 wiedergegebene Form. Die in das 0,5 mm weite Capillarrohr eingeblasene untere Kugel hatte ein Volumen von etwa 0,4 ccm, die obere nur die Hälfte. Zwischen beide wurde auf beiden Capillaren eine mm-Skale eingeätzt. Das Volumen der größeren Kugel und der einzelnen Abschnitte der Capillaren wurde durch mehrfaches Auswägen mit Quecksilber genau geeicht.

Zur Dichtebestimmung läßt man in das vorher abgewogene, in fester CO_2 + Toluol gekühlte Pyknometer so lange Gas einsieden, bis die Kuppen der Flüssigkeit in beiden Capillaren auf der Skale sichtbar werden. Dann liest man mit einer in das Kühlgemisch eingetauchten Glühlampe die Skalenteile ab und kennt damit das Volumen. Man schmelzt ab und wägt das Röhrchen. Masse durch Volumen dividiert liefert unmittelbar die Dichte.

Es fand sich

$$\text{Dichte des Trimethylens } d_4^{-19} = 0{,}720.$$

Endlich wurde der Brechungsindex des Trimethylens mit dem Rayleigh-Haber-Interferometer, dessen Einführung in die experimentelle Praxis durch Haber einen großen Fortschritt bedeutete, gemessen. Das Vergleichsgas (reine CO_2) ward durch das einströmende Trimethylen langsam verdrängt. Dabei wandern die Interferenzstreifen langsam, so daß man sie mit Sicherheit zählen kann. Der Ersatz von Luft durch CO_2 als Vergleichsgas setzt die Anzahl der Streifen, die man zählen muß, sehr weit herab und verhütet zugleich das Zerdehnen und Verzerren der Streifen, das beim ersten Einströmen des schweren Trimethylens in die luftgefüllte Kammer sonst unvermeidlich ist. Die Länge der Kammern betrug 1 m. Als Lichtquelle diente ein He-Rohr mit capillarem Mittelstück, dessen Stirnflächen scharf abschneiden, betrieben mit einem kleinen Induktor. Eine starke Sammellinse warf das Bild der Capillare als scharf begrenzten Lichtpunkt auf den Apparatspalt. Die Zählung der Streifen geschah mit Morsetaster, um Zählfehler leichter zu umgehen.[1]) Da die Verunreinigung des Gases mit 1—2 v. H. geschätzt werden konnte, so genügte es,

[1]) A. v. Dechend, Über die genaue Messung der Lichtbrechung in Gasen. Diss. Heidelberg 1913.

bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur zu arbeiten, ohne der Konstanz beider Größen erheblichere Sorgfalt zuzuwenden. Es ist deshalb auch bei diesen Messungen längst nicht die wunderbare maximale Genauigkeit des Apparats ausgenützt worden.

Bedeutet m die Anzahl der Streifen, λ die Wellenlänge des angewandten Lichts und L die Kammerlänge, so berechnet sich nach der Formel:

$$n - 1 = \frac{m\lambda}{L} + (n-1)_{CO_2}$$

aus der mittleren Streifenzahl 981 der Brechungsindex für die He-Linie 5876 Å.

$$n = 1{,}000977.$$

Aus der Molekularrefraktion berechnet sich nach:

$$\begin{aligned} 3 \times CH_2 &= 13{,}853 \\ \text{Dreierring} &= \underline{0{,}7} \\ & \quad 14{,}553 \end{aligned}$$

$$n - 1 = 0{,}000647 \text{ statt } 0{,}000977,$$

also das bei so kleinen Molekeln übliche Ergebnis völligen Versagens der Additivität der Atomrefraktionen.

Zusammenfassung.

1. Trimethylen wird auf 1—2 v. H. rein dargestellt mit einem Apparat, der zur Darstellung und gleichzeitigen Trennung leicht verdichtbarer Gase mit ähnlich gelegenen Siedepunkten allgemein anwendbar ist.

2. Seine Dampfdichte wird mit einem gleichfalls allgemeiner Anwendbarkeit fähigen Apparat, der sehr schnell zu arbeiten erlaubt, zu 1,45—1,49 bestimmt.

3. Seine Dichte im flüssigen Zustand bei $-79°$ wird durch Pyknometermessung sehr genau ermittelt zu 0,720.

4. Der Siedepunkt bei 750 mm ist $-34{,}5°$, der Schmelzpunkt $-127°$, der Brechungsindex für Heliumlicht 1,000977 (aus Mol.-Refr. ber. 1,000647).

Heidelberg, 8. März 1922. Physikal.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Laboratoriums.

Die Reindarstellung des Propylens.

Von

Max Trautz und **Karl Winkler.**

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Anläßlich der Untersuchung des Trimethylens (vgl. vorige Mitteilung) wurde auch die Feststellung der Eigenschaften reinen Propylens notwendig.

Darstellung von Propylen.

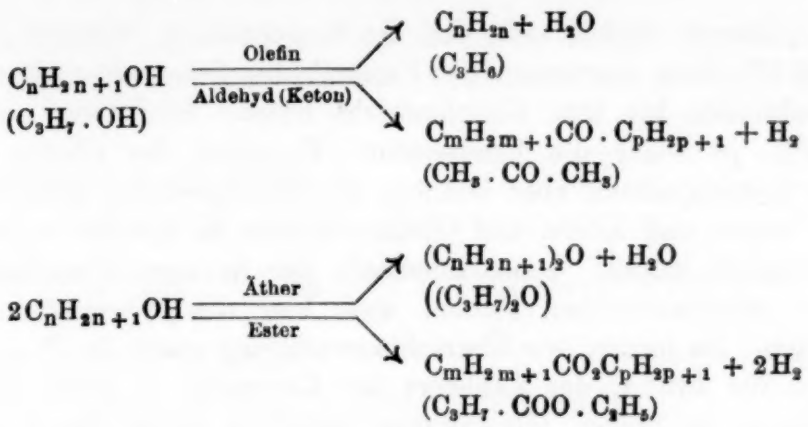
Zuerst wurde Propylen in einer der Darstellung von Trimethylen entsprechenden Weise aus Allylbromid, Alkohol und Zinkstaub dargestellt. Nur verlief hier die Reaktion schon bei viel tieferer Temperatur, etwa zwischen 50 und 60°. Erhitzte man höher, so kam es meist zu einer sehr stürmischen und nicht mehr zu bändigenden Reaktion. Diese Methode wurde jedoch später verlassen, da Allylbromid recht kostspielig ist, wenn größere Mengen Propylen gebraucht werden.

Deshalb wurde die nach Sabatier und Senderens[1]) allgemein gültige Reaktion der Wasserabspaltung aus Alkoholen beim Durchleiten durch glühende Röhren in Gegenwart von Al_2O_3 besonders für Propylalkohol und Isopropylalkohol untersucht.

Zugleich läßt sich bei dieser Gelegenheit zeigen, wie Reaktionen der organischen Chemie dynamisch beurteilt werden müssen. Der Alkohol kann hier bei den in Betracht kommenden Bedingungen u. a. vier verschiedene Reaktionswege einschlagen, wie es unten durch die Pfeile veranschaulicht wird:

---

[1]) P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie.



Wir haben also mindestens vier im Wettbewerb nebeneinander herlaufende Reaktionen und ihre vier Inversen bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Das Endergebnis hängt dabei offenbar nur von der Geschwindigkeit der einzelnen Vorgänge und ihrer Gegenreaktionen ab. Schreiben wir die aufs äußerste vereinfachte genäherte Gleichgewichtsisochore für die vier Fälle an:

$$\text{I.}\quad \log \frac{(\text{Olefin})(H_2O)}{(\text{Alkohol})} = -\frac{Q_I}{4{,}573 \cdot T} + \frac{3}{2}\log T,$$

$$\text{II.}\quad \log \frac{(\text{Keton})(H_2)}{(\text{Alkohol})} = -\frac{Q_{II}}{4{,}573 \cdot T} + \frac{3}{2}\log T,$$

$$\text{III.}\quad \log \frac{(\text{Äther})(H_2O)}{(\text{Alkohol})^2} = -\frac{Q_{III}}{4{,}573 \cdot T},$$

$$\text{IV.}\quad \log \frac{(\text{Ester})(H_2)^2}{(\text{Alkohol})^2} = -\frac{Q_{IV}}{4{,}573 \cdot T} + \frac{3}{2}\log T.$$

Wenn wir die Konzentrationen (Stoffbezeichnung in Klammer gesetzt) in Mol/L zählen, fällt die Integrationskonstante genähert weg. Links stehen die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten.

Die Wärmetönungen Q berechnen sich aus den in den Tafeln von Landolt-Börnstein-Roth gegebenen Verbrennungswärmen zu folgenden Ungefährbeträgen:

$+Q$ für	I.	$+5200$ bis $+10800$ cal,
„	II.	$+7200$ cal,
„	III.	Zahlen fehlen,
„	IV.	-7600 cal.

Daraus ergäbe sich, daß die Entscheidung zwischen I, II und IV völlig zugunsten der Esterbildung fiele, wenn alle drei Reaktionen bis zum Gleichgewicht liefen. Und zwar um so mehr, je höher die Temperatur. Zwischen der Olefin- und der Ketonspaltung aber könnten die Gleichgewichte recht wohl so liegen, daß Keton und Olefin zugleich im System merklich anwesend wären. Denn innerhalb der heutigen Unsicherheit der calorimetrischen Zahlen sind hier die Wärmetönungen gleich. Da ferner, wie Überschlagsrechnung zeigt, für $T = 673$, also für 400° C der Zahlwert der Konstante — deren Logarithmus in obigen Gleichungen steht — schon für I etwa 5,6 oder weit größer wird, so folgt, daß die Umwandlung des Alkohols in Olefin oder Keton praktisch vollständig sein kann, solange die Esterbildung wegen Trägheit (Fehlen der Katalysatoren) nicht merklich eintritt.

Fügen wir Al_2O_3 als Katalysator hinzu, so wird durch diesen in der Tat ausschließlich die Reaktionsgeschwindigkeit des Olefingleichgewichts in solchem Maße gefördert, daß dadurch alle anderen Reaktionen zurücktreten, und wir fast nur Olefin erhalten. Wir haben es also in der Hand, durch Wahl des geeigneten Katalysators auch jeden anderen Reaktionsverlauf so zu begünstigen, daß er gegenüber den anderen sich noch abspielenden Reaktionen in den Vordergrund tritt.

Hinzu kommt aber noch, daß Olefin- und Ketonspaltung des Alkohols als monomolekulare Vorgänge den bimolekularen der Äther- und Esterbildung bei steigender Temperatur mehr und mehr den Rang ablaufen.

Ferner sind diese Reaktionen Beispiele für die Feststellung der günstigsten Bedingungen für die beste Ausbeute eines gesuchten Stoffs. Die Wasserabspaltung aus Alkohol kann in den zwei Richtungen verlaufen, indem sich je nach den gewählten Bedingungen entweder der Äther des betreffenden Alkohols oder der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} bildet. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Äther- bzw. Äthylendarstellung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylalkohol.

Nimmt man bei der Verwendung von Al_2O_3 als wasserabspaltenden Katalysator die Bildung eines unbeständigen

Aluminats mit dem Alkohol an, so würde sich die Entstehung der beiden Stoffe durch folgende Gleichungen veranschaulichen lassen:

bei niederer Temperatur:

$$Al_2O_3 + 2C_nH_{2n+1}OH = H_2O + 2AlO.O.C_nH_{2n+1},$$

$$2AlO.OC_nH_{2n+1} + 2C_nH_{2n+1}OH = \underset{\text{Äther}}{2(C_nH_{2n+1})_2O} + 2AlO.OH,$$

bei höherer Temperatur:

$$2AlO.O.C_nH_{2n+1} = \underset{\text{Olefin}}{2C_nH_{2n}} + 2AlO.OH,$$

$$2AlO.OH = Al_2O_3 + H_2O.$$

Beim Äthylalkohol kann man so in der Tat durch Arbeiten bei zwei verschiedenen Temperaturen (240 bzw. 340°) entweder überwiegend den Äther oder das Äthylen erhalten.

Beim Propylalkohol tritt jedoch die Ätherbildung gegenüber der Propylenbildung fast ganz zurück, so daß man bei 250° nur wenig Dipropyläther neben viel Propylen erhält. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reaktionsverlauf immer mehr zugunsten der Propylenbildung; bei 300° erhält man in allerdings langsamer Reaktion schon 90% dieses Kohlenwasserstoffs. Zur Erreichung einer für praktische Zwecke brauchbaren Reaktionsgeschwindigkeit muß man die Temperatur auf 360—400° steigern. Hier ist jedoch wiederum eine Grenze gesetzt, indem bei etwa 400°

1. der Katalysator anfängt, rasch unwirksam zu werden (wahrscheinlich durch molekulare Kondensation des Al_2O_3, wodurch die wirksame Oberfläche schnell herabgesetzt wird);

2. das Al_2O_3 anfängt, dehydrierend zu wirken, welche Reaktion bei weiterer Temperatursteigerung schließlich vorherrschend wird, wodurch

3. eine weitere Spaltung des Propylens und die Abscheidung kohleartiger Massen auf der Katalysatoroberfläche bewirkt wird.

Man sieht also deutlich die Begrenzung des Haltbarkeitsgebiets von Propylen nach oben wie unten, und dies ist bekanntlich entscheidend sowohl für die Möglichkeit der gesuchten

Stoffgewinnung überhaupt als für eine gute Ausbeute. Da bei Propylen dies Gebiet recht weit ist, so bietet seine Darstellung nach diesem Verfahren keine Schwierigkeiten.

Es ist natürlich stets anzustreben, auch die sonstigen günstigsten Bedingungen für die Entstehung des gesuchten Stoffs sowie dessen beste Ausbeute einzuhalten. Dazu gehören in unserem Fall:

1. Beste Wirksamkeit des verwendeten Katalysators, der bei gegebener Länge des Reaktionsrohrs, bestimmter Durchströmungsgeschwindigkeit und Temperatur die Propylenbildung so beschleunigt, daß eine möglichst vollkommene Überführung des Alkohols in Propylen stattfindet. Die Güte des Katalysators wird in erster Linie durch seine spezifische Oberfläche bestimmt, weshalb seine Darstellung meistens auf eine Fällung in kolloidaler Form und Trocknung bei möglichst niedriger Temperatur hinausläuft.

2. Arbeiten unter vermindertem Druck. Dies begünstigt Diffusion der Gase zum und vom Katalysator und Zerfall des Aluminats, und darin liegt wohl auch die Hauptwirkung. Andererseits sind folgende thermodynamische Schlüsse zu erwägen, wenn sie auch in diesem Fall kaum sehr in Frage kommen. Nach der Gleichung

$$CH_3CH_2CH_2OH \rightleftarrows CH_3 . CH : CH_2 + H_2O$$

muß eine Verminderung des Drucks nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik das Gleichgewicht unter Vermehrung der Molekelzahl verschieben. Die Rückanlagerung von Wasser wird also erschwert.

Dadurch wird die Erhaltung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs begünstigt, die des Äthers gestört, da letzterer ja ohne Änderung der Molekelzahl sich bildet:

$$2\,CH_3CH_2CH_2OH = (CH_3CH_2CH_2)_2O + H_2O\,.$$

3. Rasche Entfernung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionssystem fördert Berührung des Katalysators mit neuem Ausgangsstoff und ist zugleich eine Hauptbedingung bei allen zu einem chemischen Gleichgewicht führenden Reaktionen, will man den Ablauf der Reaktion in der gewünschten

Richtung möglichst weitgehend fördern. Schreiben wir nach der oben schon angeführten Gleichung

$$CH_3CH_2CH_2OH \rightleftarrows CH_3CH:CH_2 + H_2O$$

den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz an:

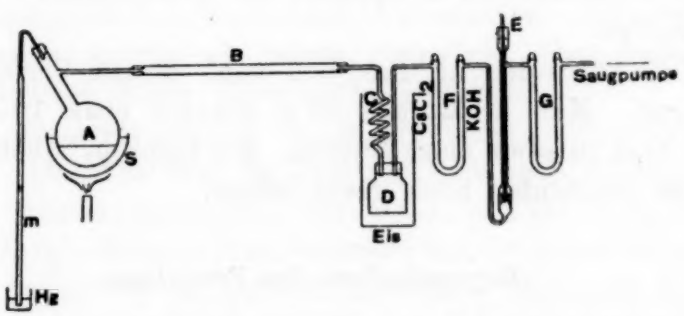
$$K = \frac{C_{Propylen} \cdot C_{Wasser}}{C_{Alkohol}},$$

so sehen wir, daß bei Fortnahme der Reaktionsprodukte die Ausbeute an Propylen steigen muß. Seine Entfernung erfolgt sehr rasch durch Absaugen und Verflüssigung.

4. Verwendung des Isopropylalkohols, da die Wasserabspaltung aus sekundären Alkoholen schneller erfolgt (kleinere Aktivierungswärme) als bei primären, wodurch wiederum die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden kann.

Die Herstellung des Katalysators in seiner wirksamsten Form gelang nach einigen Versuchen. Spätere ergaben, daß Graphittiegelmasse[1]) als Katalysator dem aufs sorgfältigste dargestellten Al_2O_3 an Wirksamkeit ebenbürtig, wenn nicht überlegen war.

Die nachfolgend beschriebene Apparatur (vgl. Figur), die in verschiedenen Teilen von der von Sabatier und Senderens



benutzten abweicht, hat sich für die Darstellung größerer Mengen Propylen als sehr brauchbar erwiesen. In dem Kölbchen *A* wurde Propylalkohol oder Isopropylalkohol durch das Salzwasserbad *S* zum Sieden gebracht. Die Dämpfe strichen durch das mit Graphittiegelmasse beschickte, 1 m lange und 10 mm weite Cu-Rohr *B* und traten in eine mit Eis gekühlte Schlange *C*. Hier ver-

[1]) Ipatiew, Ber. **35**, 1062 (1902); **36**, 2015 (1903).

dichteten sich die nicht zersetzten Alkoholdämpfe sowie Wasser und allenfalls andere bei der Reaktion gebildete, tiefer siedende Produkte und sammelten sich in dem kleinen Gefäß *D*. Das Gas ging dann durch das mit $CaCl_2$ und KOH gefüllte U-Rohr *F* und gelangte in das mit Tieftemperaturthermometer versehene Verflüssigungsrohr *E*, das sich in einem mit Kohlensäure und Toluol gefüllten Leerwandgefäß befand. Hinter ihm, unter Zwischenschaltung des $CaCl_2$-Rohrs *G*, schloß sich die Saugpumpe an. Durch schwaches Saugen erhielt man ein geringes Vakuum, wodurch man die bereits hervorgehobene Begünstigung der Wasserabspaltung erreichte und zugleich dem sonst in der Apparatur auftretenden Überdruck begegnete. Außerdem konnte man ein konstantes Absieden des Alkohols an der auf gleicher Höhe gehaltenen Quecksilberkuppe des Manometers *M* überwachen.

Das Cu-Rohr lag in Sand gebettet in einer Eisenrinne, durch einen Verbrennungsofen geheizt. Die Temperatur, die mittels eines Thermoelements gemessen wurde und etwa 400° betrug, konnte räumlich und zeitlich für diesen Zweck genügend konstant gehalten werden. Das in *E* verflüssigte, zwischen 90 und 94% reines Propylen enthaltende Gas wurde in dem bei Trimethylen beschriebenen Apparat der gebrochenen Destillation unterworfen.

Die Ausbeuten an Propylen nach diesem Verfahren sind sehr gut. Man erhält aus 50 g Alkohol etwa 10—12 Liter reines Gas in etwa einer Stunde. Bei Isopropylalkohol stellen sich die Ausbeuten noch etwas besser.

Eigenschaften des Propylens.

Die Dampfdichte, mit dem bei Trimethylen beschriebenen Apparat bestimmt, lieferte Werte, die um 0—2 v. H. höher lagen, als dem Molekulargewicht entspricht.

Die Dichte im flüssigen Zustand bei −79° fand sich zu 0,647, also wesentlich geringer als die des Trimethylens (0,720), bezogen auf Wasser von 4°.

Die spezifischen Volumina von Trimethylen und Propylen in Gemischen der beiden Kondensate verhielten sich bei −79° vollkommen genau additiv. Damit

war eine Analysenmethode für Trimethylen–Propylengemische gewonnen, die auch für andere Fälle ähnlicher Isomerengemische allgemein anwendbar sein wird: Verdichtung der Gemische und Dichtebestimmung des Kondensats. Nennen wir das Volumen des Gemischs V, die beiden unbekannten Anteile x und y, die Gesamtmasse (in g) m, so wird offenbar, wenn a das spezifische Volumen reinen Propylens, b das von reinem Trimethylen, der Mischungsregel zufolge:

$$\frac{V}{m} = \frac{x \,.\, a + y \,.\, b}{x + y}.$$

Hat man x und y auch in Massen (in g) ausgedrückt, so vereinfacht sich dies noch auf

$$V = x\,a + y\,b = x\,a + (m - x)\,b,$$

weil $m = x + y$ und man hat dann

$$\frac{V - m\,b}{a - b} = x.$$

Der Siedepunkt des Propylens liegt seiner geringeren Dichte entsprechend über dem des Trimethylens, bei 750 mm bei $-47{,}8^0$. Die jüngsten Angaben von anderer Seite, die 1920 L. Moser[1]), gestützt auf die Arbeit von G. S. Newth (1901)[2]), mitgeteilt hat, bezeichnen die zwischen -41^0 und -38^0 übergehenden Anteile als reines Propylen. Hier haben also gewisse unreine Stoffe Verwendung gefunden.

Der Erstarrungspunkt reinen Propylens war nicht zu bestimmen. Denn es blieb in flüssiger Luft noch flüssig.

Der Brechungsindex für He-Licht (5876 Å.) ist mit dem Rayleigh-Haber-Interferometer mit der Gasverdrängungsmethode gegen CO_2 zu 1,00102 bestimmt. Mascart fand mit jedenfalls unreinem Gas 1,001125. Aus den Atomrefraktionen berechnet sich 1,000695, also wie immer bei kleinen Molekeln ganz falsch.

Zusammenfassung.

Eine Anordnung zur katalytischen Darstellung des Propylens aus Propylalkohol oder besser Isopropylalkohol mit

[1]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen 1920.
[2]) G. S. Newth, Journ. Chem. Soc. 79, 917 (1901).

Graphittiegelmasse als Katalysator (nach Sabatier-Senderens) und eine Anordnung zur Reinigung des Gases wird angegeben. Sein Siedepunkt wird zu $-47{,}8^\circ$ bei 750 mm, seine Dichte bei -79° zu 0,647, sein Brechungsindex für die gelbe He-Linie (5876) zu 1,00102 bestimmt und festgestellt, daß die spezifischen Volumina von Propylen–Trimethylengemischen bei -79° sich innerhalb der Fehlergrenze von etwa 7 v. T. additiv verhalten.

Heidelberg, 8. März 1922. Physikal.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Laboratoriums.

Fragen der organischen Chemie. I.

Die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen. Trimethylenisomerisation.

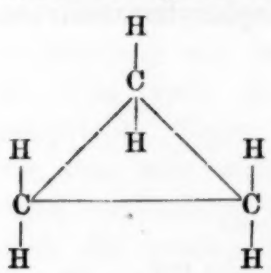
Von

Max Trautz und **Karl Winkler.**

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Zurzeit sind erst zwei gut untersuchte Fälle monomolekularer Gasreaktionen bekannt: Der thermische Zerfall des Phosphins, PH_3[1]) und der Zerfall von N_2O_5.[2]) Nirgends aber ist bisher die Geschwindigkeit und Reaktionsordnung einer Gasisomerisation behandelt worden. Dies ist um so merkwürdiger, als Untersuchungen über Isomerisationen von Flüssigkeiten und Lösungen[3]) schon oft angestellt worden sind. Und nichts wäre selbstverständlicher, als die Gesetze, die man hier bei verwickelten Molekeln und meist unter dem störenden Einfluß der Lösungsmittel u. a. m. fand, an Reaktionen einfacher Gasmolekeln nachzuprüfen.

Der einfachste und wohl einzig bekanntere Fall von isomeren Gasen bei gewöhnlicher Temperatur liegt bei Trimethylen und Propylen vor. Für das Trimethylen (= Cyclopropan) nimmt man eine ringförmige Anordnung der CH_2-Gruppen mit nur einfach gebundenen C-Atomen an, wie aus der nebenstehenden Figur zu ersehen ist. Man denkt sich dabei die C-Atome in einer Ebene liegend,



[1]) Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **106** (1919).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 53ff. (1921).

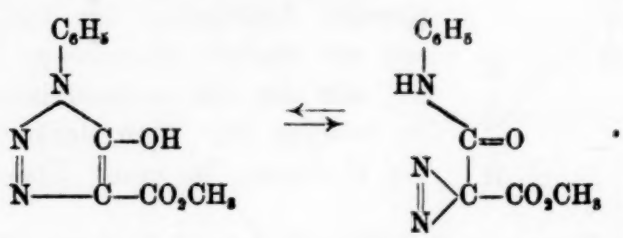
[3]) Otto Dimroth, Über intramolekulare Umlagerungen. Ann. Chem. **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913); Kurt H. Meyer, Über Keto-Enoltautomerie. Ann. Chem. **380**, 212 (1911).

die von zwei zu ihr parallelen Ebenen eingeschlossen wird, und in welchen die mit den C-Atomen verbundenen H-Atome gelagert sind.

Ebenso steht für das Propylen eine kettenförmige Struktur mit einer Kohlenstoffdoppelbindung fest. Wir haben es also mit zwei verschiedenen strukturisomeren Gasen zu tun.

Die Tatsache ferner, daß es sich bei diesen beiden Gasen nicht um eine gewöhnliche Verzweigung der Ketten, sondern um den Übergang eines Rings in eine offene Kette handelt, macht ihre Untersuchung besonders interessant. Die Vorstellungen der Baeyerschen Spannungstheorie erlauben uns wohl, über die Festigkeit der verschiedenen Ringsysteme qualitativ etwas auszusagen. Die Aufstellung einer quantitativen Beziehung zwischen der Geschwindigkeit (richtiger gesagt, der Häufigkeit) der Ringsprengung und den Ablenkungswinkeln der Valenz müßte zum weiteren Ausbau dieser Theorie führen und sie auch mit den die Atome innerhalb der Molekel verknüpfenden Kräften in Zusammenhang bringen. Dies würde bedeuten, daß die stereochemische bisher nur qualitativ angewandte Theorie auch für die chemische Kinetik und Dynamik herangezogen werden könnte.

Die Sprengung des Trimethylenrings würde ferner ein ausgezeichnetes Beispiel liefern, die Gültigkeit der Gesetze der chemischen Kinetik an einem rein innermolekularen Vorgang bei Gasen nachzuprüfen und würde das Gegenstück zu der von Dimroth ausgeführten Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit in Lösung an dem Fall Phenyloxytriazolcarbonsäureester $\rightleftarrows$ Diazomalonesteranilid sein



Allgemein theoretische Erwägungen, wie sie auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie angestellt werden können, lassen einen Zerfall der Trimethylenmolekeln bei hohen Temperaturen erwarten. In dem dreigliedrigen Kohlenstoffring

des Trimethylens ist jede an der Ringbildung beteiligte Valenz um einen Winkel von 24° 44′ aus der normalen Richtung abgelenkt. Die Größe der Ablenkung ist aber ein Maß für die innere Spannung und damit zugleich für die Unbeständigkeit der Molekel.

Was jedoch theoretisch nicht vorauszusehen war und auch beim Heranziehen ähnlicher Reaktionen, wie z. B. dem Verhalten des Acetylens bei verschieden hohen Temperaturen nur vermutet werden konnte, waren z. B. die Antworten auf folgende Fragen: Wird die Umwandlung des Trimethylens in Propylen bei hohen Temperaturen meßbar verlaufen und quantitativ, oder wird die Gegenreaktion einsetzen und sich ein Gleichgewicht Trimethylen ⇌ Propylen einstellen, oder werden störende Neben- und Folgereaktionen eintreten? In erster Linie war hierbei daran zu denken, daß dem Zerreißen des Trimethylenrings eine weitere Aufspaltung der Molekel in einfachere Bruchstücke wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, folgen könnte. Sodann mußte auch an eine Polymerisation von Trimethylen wie Propylen gedacht werden.

Dem strukturchemischen Unterschied dieser beiden Gase entspricht ein thermochemischer. Die Bildungswärme aus den Elementen (Kohle + Wasserstoff) beträgt nach Berthelot −17,1 Cal. für Trimethylen, −9,4 Cal. für Propylen. Für die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes sind diese Zahlen kaum sicher genug.

Die gefundenen calorimetrischen Konstanten stehen zwar im Einklang mit der Theorie, nach der der größeren Spannung im Ring auch der größere Energieinhalt der Verbindung entspricht. Gegen die genaue Richtigkeit der Zahlen dürfen wir aber sehr wohl Bedenken tragen, da die Unreinheit der dabei verwendeten Gase zweifellos ist. Daher rühren offenbar auch die großen Differenzen zwischen den von Berthelot und Thomsen gefundenen Zahlen für die Verbrennungswärme.[1]) Gewöhnlich (nicht immer!) geht das Isomere mit dem größeren Energievorrat beim Erhitzen in das energieärmere über, wie es auch für den Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure

[1]) Ber. 24, 650 (1891).

gezeigt ist. Danach müßte sich auch Trimethylen bei hohen Temperaturen in Propylen umwandeln lassen. War dies in der Tat der Fall, so stellte diese Reaktion ein eigenartiges Beispiel zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung bei isomeren Umwandlungen von Gasen dar.

Die bisher erschienenen Schriften behandeln diese Fragen äußerst knapp, und die Ergebnisse der einzelnen Forscher widersprechen sich vielfach. Während Tanatar[1]) als erster die Umwandlung von Trimethylen in Propylen auf Grund mehrfacher Versuche behauptete, widerlegten später Wolkoff und Mentschutkin[2]) diese Angaben und wollten dies durch zahlreiche Versuche auch erhärtet haben. Das Endergebnis ihrer Versuche sprachen sie in dem Satz aus, „daß beim Durchleiten von Trimethylen durch rotglühende Röhren sich keine Spur von Propylen bildet". Dabei hatten sie die von Tanatar angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten. Später bearbeiteten Ipatiew[3]) und Berthelot[4]) diese Fragen und fanden doch eine Umwandlung bei hohen Temperaturen.

Diese in so krassem Widerspruch zueinander stehenden Versuchsergebnisse erscheinen uns heute verständlich. Denn die Darstellung der Gase geschah bei diesen Forschern stets so, daß ein Gemisch von Trimethylen und Propylen zugleich entstand. Die Verunreinigung des Trimethylens durch Propylen geben sie selbst mit 20—25% an. Die chemischen Reinigungsmethoden reichten aber nicht aus, die Gase zu trennen und sie von Verunreinigungen zu befreien. Ebenso waren die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Trimethylen und Propylen in einem Gemisch der beiden sehr roh. Es wurde meistens die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe auf Brom einwirken, zur Analysengrundlage genommen; denn während Brom mit Propylen augenblicklich reagiert, wirkt es auf Trimethylen viel langsamer ein. Daß diese Methode natürlich nur angenähert richtige Werte ergeben konnte, liegt auf der Hand.

---

[1]) Ber. **29**, 1227 (1896).
[2]) Ber. **31**, 3067 (1898).
[3]) Ber. **35**, 1062 (1902); **36**, 2015 (1903).
[4]) Ann. chim. phys. **20**, 27.

Aber die erst später gefundene Tatsache [1]), daß bei Einwirkung von Trimethylen auf Brom stets auch Propylenbromid entsteht, entzieht dieser Analysenmethode jeden Boden.

Auch die Apparatur, die zur Umwandlung von Trimethylen in Propylen angewendet wurde, war nach unseren heutigen Begriffen recht ursprünglich, das Verfahren in keiner Weise definiert. Als Reaktionsgefäße benutzte man Glasröhren oder Glaskugeln, geheizt wurde mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, dessen Temperatur so ungefähr nach Rotglut geschätzt wurde. Das Gas wurde vor und nach dem Versuch in Gasbehältern über Wasser aufgefangen. Ebenso vernachlässigte man den Einfluß der Luft, die sich im Gasgemisch und Apparat befand. An Gummiverbindungen und Korkverschlüssen fehlte es natürlich auch nicht. Heute wissen wir, wie sehr die Trimethylenisomerisation durch geringe Mengen Luft beeinträchtigt wird und wie stark die Beeinflussung durch Katalysatoren ist.

Die Reindarstellung von Trimethylen und Propylen und die volumetrische Analyse von Trimethylen–Propylengemischen.

Sollte die Trimethylen–Propylenumwandlung einmal einwandfrei untersucht werden und zu einer exakten Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasisomerisationen dienen, so galt es, zunächst die Reindarstellung der beiden Gase und die Bestimmung wenigstens einiger charakteristischer physikalischer Konstanten durchzuführen. Ferner mußte eine einwandfreie Methode für die quantitative Trennung eines Trimethylen-Propylengemischs möglichst auf physikalisch-chemischer Grundlage gefunden werden; denn bei jeder chemischen Methode liegt die Gefahr der Umwandlung nahe.

Von den chemischen Reinigungsmethoden wurde von vornherein wegen ihrer Unzulänglichkeit abgesehen. Es kam hier, wo es sich um die größte Reinheit der Gase handelte, nur die physikalische Reinigung in Frage, d. h. Verflüssigung oder Erstarrenlassen, und darauf gebrochene Destillation. Über diese Fragen und die Analyse von Trimethylen–Propylengemischen vgl. die vorangehenden Mitteilungen.

[1]) Gustavson, Chem. Zentralbl. **99**, 731.

Experimenteller Teil der Trimethylen–Propylenumwandlung.

Bei der experimentellen Durchführung der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Methode der strömenden Gase gewählt. Das auf Zimmertemperatur befindliche Gas strömt unter konstantem Druck durch das auf konstanter Versuchstemperatur gehaltene Reaktionsgefäß. Volumen des Gases und Durchströmungszeit sind bekannt. Die Analyse erfolgt nach Austritt aus dem Rohr, in unserem Fall durch Verflüssigung der Reaktionsgase und deren Dichtebestimmung in geeigneten Pyknometern. Vorversuche, bei denen reines Trimethylen durch ein capillares Porzellanrohr geleitet wurde, ergaben, daß die Umwandlung bei 550—600° einsetzte. Das nur 30 cm lange Rohr wurde in einem kleinen Silitofen geheizt. Für die genaue Lösung der gestellten Aufgabe waren jedoch diese Versuche zu roh. Die räumliche Verteilung der Temperatur und deren zeitliche Konstanz genügte wegen der notwendigen Rohrlänge nicht. Auch andere im Institut vorhandene Platinöfen waren nicht gut geeignet. Deshalb wurde ein besonderer Ofen gebaut. Räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz waren die ersten Forderungen, denen der elektrische Ofen entsprechen mußte. An Hand der Fig. 1 sei hier kurz

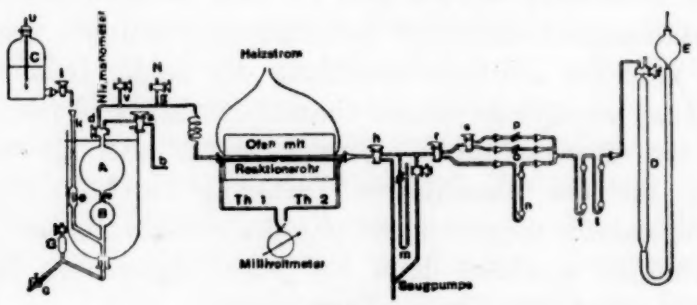


Fig. 1.

der Bau des Ofens sowie die ganze Anordnung des Apparats geschildert, wie er bei den Versuchen benutzt wurde.

Apparatur und Versuchsverlauf.

1. Der Ofen und die Heizung. Der Kern des Ofens bestand aus einem 70 cm langen Eisenrohr, dessen lichte Weite 23 mm und dessen Wandstärke 3 mm betrug. Auf das mit

Asbestpapier gut isolierte Rohr wurde Chromnickelband gewickelt. Der richtige Abstand der Windungen und ihre Verteilung über die ganze Länge des Ofens wurden nach einigen Heizversuchen richtig ermittelt. Dennoch ergab sich später die Notwendigkeit, an den beiden Enden zum Ausgleich des Temperaturabfalls noch besondere Zusatzwicklungen über der ersten anzubringen. Auch in der Mitte der Röhre wurden noch zwei schwächere Zusatzwicklungen angebracht, so daß der Ofen schließlich durch fünf Wicklungen geheizt werden konnte. Man war dadurch in der Lage, jeden Teil des Ofens besonders zu heizen. Durch Einschaltung der passenden Widerstände wurde so schließlich auf eine Länge von 66 cm eine zeitlich konstante Temperatur erhalten, die von Ort zu Ort um höchstens $\pm 4^{\circ}$ abwich. Um die Chromnickelbandwicklung war wiederum Asbestpapier gewickelt. Das Ganze wurde dann in ein 70 cm langes und 25 cm weites Tonrohr eingebaut. Der Zwischenraum wurde zum Wärmeschutz mit Kieselgur ausgefüllt und die Enden mit starken Asbestscheiben verschlossen. Der ganze Ofen war in einem Eisengestell aufgebaut.

Durch die eiserne Röhre führte das Reaktionsgefäß, eine 1 m lange und 4 mm weite, unglasierte Porzellanröhre, auf beiden Seiten mit Schliffen versehen. An Stelle des Porzellanrohrs konnte auch ein Quarzglasrohr von gleicher Länge und etwas größerer Weite eingeführt werden. Neben dem Reaktionsrohr lagen, von beiden Seiten eingeführt, zwei Thermoelementschutzrohre, die sich in der Mitte berührten. Der noch übrig bleibende Raum in der Eisenröhre wurde mit Graphitpulver vollgestampft, um eine gute Wärmeleitung zu erzielen. Die beiden Silber–Konstantanthermoelemente, die durch einen Wechselschalter mit einem Millivoltmeter verbunden waren, gestatteten, die Temperatur an jedem Punkt des Ofens zu messen. Die Skale des Meßinstruments zeigte eine Einteilung von 5 zu 5°, so daß man bequem auf 1° genau ablesen konnte. Geheizt wurde mit der 220-Voltleitung unter Vorschaltung der nötigen Widerstände. Bei einer Stromstärke von 10—12 Weber (= Ampere) wurde in rund 30 Minuten die Temperatur von 600° C erreicht. Dann wurde der Strom durch Einschaltung eines Widerstands so weit abgedrosselt, daß die Temperatur

während der ganzen Versuchsdauer (etwa 2 Stunden) auf $\pm 3^{\circ}$ konstant blieb.

2. Versuchsverlauf. Ein Versuch spielte sich folgenderweise ab (Fig. 1): Zunächst wurde der ganze Gasbehälter, aus der größeren Kugel *A* mit dem eigentlichen Versuchsvolumen (620 ccm) und der kleinen Kugel *B* mit dem Spülvolumen (etwa 200 ccm) bestehend, bis zu dem Zweiweghahn *a* mit Quecksilber gefüllt. Dann siedete bei *b* aus einem Vorratsgefäß Trimethylen ab und verdrängte zunächst die Luft aus der Capillare bis zum Zweiweghahn *a*. Durch Umstellen von *a* wurde nun Verbindung mit dem Gasbehälter hergestellt und in dem Maß, wie das Gas einströmte, bei *c* das Quecksilber durch einen Quetschhahn abgelassen. Waren *A* und *B* gefüllt, so wurden *a*, *c* und *d* geschlossen. Das Quecksilber wurde in die hochgestellte Mariottesche Flasche *C* gebracht. Jetzt sog eine Wasserstrahlpumpe das Reaktionsgefäß bei *l* und das ganze Röhrensystem von *d* bis *f* 5 mal leer, indem man jedesmal bei *g* reinen Stickstoff eintreten ließ. Dadurch war alle Luft verdrängt. War die Leitung zum letztenmal mit Stickstoff gefüllt, so schloß man den Hahn *e* und pumpte durch Drehen des Zweiweghahns *h* das Reaktionsgefäß und Leitungsstück von *d* bis *h* aus. Dann spülte man in derselben Weise wie vorher mit Stickstoff 5 mal mit Trimethylen durch, indem man jedesmal durch Drehen des Zweiweghahns *d* das Gas in das Reaktionsgefäß entspannte. War inzwischen der Ofen auf konstanter Temperatur, so ließ man durch Drehen von *i* das Quecksilber in die seitliche Füllröhre *k* des Gasometers einfließen, wodurch das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit daraus verdrängt wurde. Jetzt wurde die Saugpumpe abgestellt, der Gasbehälter durch Drehen von *d* mit dem Reaktionsgefäß verbunden, und das durchströmende Gas entwich zunächst auf dem Weg zur Saugpumpe. Das eigentliche Versuchsvolumen *A* ist durch den Hahn *d* und die Marke *l* begrenzt. Sobald die beiden Quecksilberkuppen die Marken *l* am Verbindungshals zwischen *A* und *B* und *l* an dem in gleicher Weite gehaltenen Füllrohr *k* erreichen, beginnt der eigentliche Versuch. Diese Zeit wird abgelesen, das Gas durch Drehen von *h* in das Pyknometer *n* geleitet. Der Hahn an dem Manometer *m* und der Zweiweghahn *f* an dem kleinen

Gasbehälter *D* werden gleichfalls nach dem Leitungssystem hin geöffnet und der Druck im Reaktionsgefäß und ganzen Apparat durch Senken der Quecksilberkugel *E* an dem Gasometer *D* konstant auf äußeren Atmosphärendruck + 5 mm Überdruck gehalten. Die drei Pyknometer *n*, *o*, *p*, die durch Schliffe mit der Leitung verbunden sind (die Hähne *o* und *p* in der Zeichnung sind durch Pyknometer wie *n* ersetzt zu denken) hängen nebeneinander in einem mit Kohlensäure–Toluol gefüllten Leerwandgefäß und können durch Drehen der Zweiweghähne *r* und *s* der Reihe nach eingeschaltet werden. Die beiden hintereinander geschalteten Pyknometer *t*, *t* in einem zweiten Leerwandbecher dienen zur Sicherheit, falls nicht alles in *n*, *o*, *p* verdichtet wird. Der anschließende Gasbehälter *D* dient zum Auffangen der nicht verflüssigten Reaktionsprodukte, die dann analysiert werden. Hat die Quecksilberkuppe den Hahn *d* erreicht, so wird dieser sowie *f* zugedreht. Der Versuch ist dann beendigt, die Zeit wird abgelesen, und man kennt so die Durchströmungszeit des bekannten Gasvolumens *A*. Sie kann in weiten Grenzen geändert werden, sowohl durch Heben oder Senken des Capillarrohrs *u* in der Mariotteschen Flasche, als auch durch Änderung der an *i* anschließenden Capillare. Der ganze Gasbehälter *A*, *B* ist in den Wasserthermostaten *F* eingebaut, eine etwa 8 Liter fassende Glasglocke, die auf einem Eisengestell ruht. *G* ist eine Luftfalle, in der sich bei *c* etwa eindringende Luftblasen sammeln. Zur Vermeidung des Parallaxenfehlers sind bei *l* kleine Spiegel an der Rückseite angekittet. Eine besondere Kühlung mit wasserdurchflossenen Bleischlangen der beiden aus dem Ofen herausragenden Enden des Reaktionsrohrs, wie sie in den ersten Versuchen angewandt wurde, erübrigt sich, da der Temperaturabfall genügend groß ist, und ein zu schroffer Temperaturwechsel die Haltbarkeit des kostbaren Reaktionsgefäßes gefährdet hätte. Die beiden Porzellanschliffe des Rohrs waren durch geschmolzenen Kautschuk noch besonders abgedichtet. Vor Beginn und nach Ende jedes Versuchs wurde der Apparat auf vollkommene Dichtigkeit geprüft. Sämtliche Schliffe mußten natürlich durch Federn gesichert sein. Nach Beendigung des Versuchs werden die Pyknometer *n*, *o*, *p* an den Schliffen herausgenommen, das Volumen durch Ablesen der Millimeter-

skale, wie früher geschrieben, bestimmt, rechts und links hinter den Schliffen abgeschmolzen und zur Wägung gebracht. Das dritte Pyknometer war bei der durchgeleiteten Gasmenge meist nur noch zur Hälfte gefüllt. Während des Versuchs mußte natürlich darauf geachtet werden, die Hähne r bzw. s umzustellen, sobald die Kuppe des verflüssigten Gases auf der Millimeterskale gesehen wurde. Bei den Versuchen mit geänderter Konzentration des reagierenden Gases, wo also dem Trimethylen von vornherein eine bestimmte Menge Propylen oder Stickstoff zur Verdünnung beigemengt wurde, ging dem eigentlichen Versuch eine Konzentrationsbestimmung des Gasgemischs voraus. Diesem Zweck diente das bei v angeschlossene Einstellmanometer, mit welchem die Teildrucke der nacheinander eingeführten Gase gemessen wurden, woraus sich wegen der Volumenkonstanz die Zusammensetzung des Gasgemischs berechnen ließ.

Die Versuche.

Die ersten orientierenden Versuche mit dem 1 m langen, unglasierten Porzellanrohr von 4 mm lichter Weite ergaben, daß bei etwa 600° C und Durchströmungszeiten von 35 bis 55 Minuten brauchbare und gut wiederholbare Ergebnisse erzielt wurden. Ging man mit der Temperatur wesentlich höher hinauf, so machten sich die eintretenden Nebenreaktionen durch einen sehr beträchtlichen Rest nicht verflüssigter Gase sowie durch Kohleabscheidung im Rohr bemerkbar. Ging man mit der Temperatur andererseits wesentlich herunter, so waren die Umsätze sehr klein, wollte man nicht die Durchströmungszeit des Gases übermäßig stark verlängern.

Versuche bei gleicher Temperatur (600° C) und abgeänderter Strömungszeit.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 zusammengestellt und durch die Kurve (Fig. 2) veranschaulicht. (Die Versuchstemperaturen sind überall in Celsiusgraden angegeben, bei der Berechnung ist dafür $T_{abs.}$ = Versuchstemperatur $+273°$ zu setzen; Berechnung der Konstanten k vgl. w. u.)

Mit wachsender Durchströmungszeit steigt die Kurve stark an, um jedoch bei 50 Minuten scharf umzubiegen und wieder

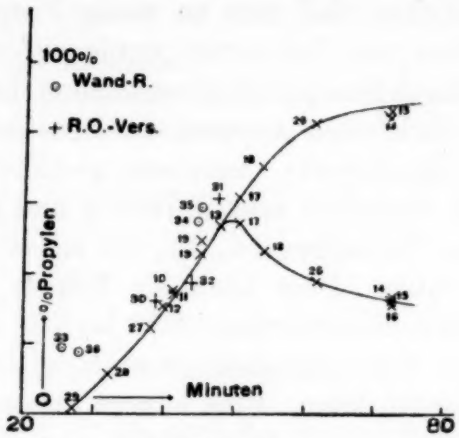


Fig. 2.

stark abzufallen. Dieser Scheitelwert der Kurve, der zuerst unverständlich erscheint, wurde wie folgt aufgeklärt:

Tafel 1.

Versuchsreihe im Porzellanrohr bei 600° mit abgeänderter Durchströmungszeit.

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen			$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
		Gef. (Mittel)	Durch D.D. berichtigt		
29	27	1,5	1,5		$1{,}885 \cdot 10^{-3}$
28	32	11,5	11,5		13,14
27	38	24,0	24,0		28,01
12	40	30,5	30,5		35,30
10	41,5	35,0	35,0	34,5	39,56
11	41,5	34,0	34,0		
19	45,5	45,5	49,5		51,14
13	48	52,4	52,4		59,97
17	51	54,1	61,5		72,55
18	54,5	46,5	70,0		85,77
26	62	38,0	83,0		110,9
14	73	33,2	84,5		
15	73	32,4	86,8	85,6	103,1
16	73	31,5	—		

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt (vgl. vorige Mitteilungen) durch Dichtebestimmung des Kondensats bei −79°. Je größer der Gehalt an Propylen wird, desto geringer wird die Dichte. Entstehen jedoch durch Nebenreaktion Polymeri-

sationsprodukte, deren Dichte wiederum größer ist als die von Propylen, so müssen diese die Dichte des Kondensats natürlich in dem Sinn fälschen, daß man zu wenig Propylen findet.

Der Nachweis von Polymeren wurde auf zwei Wegen geführt: Erstens durch Dampfdichtebestimmung des Kondensats in dem bereits beschriebenen Apparat, zweitens durch gebrochene Destillation des Kondensats. Letzteres gestaltete sich bei den geringen Mengen natürlich sehr schwierig und gelang einwandfrei nur bei den Versuchen 14, 15, 16 mit einer Strömungszeit von 73 Minuten. Dort blieb ein kleiner Rückstand von wenigen mm^3, der erst zwischen +50 bis 70° siedete und deswegen mit einiger Wahrscheinlichkeit als Hexylen (Sdp. = +69°) angesprochen werden kann. Eine höhere Polymerisierung hätte Produkte mit Siedepunkt nahe 200° oder gar schon feste Produkte geliefert. Die Annahme, daß es sich bei der eingetretenen Polymerisation nur um das Dimere, also Hexylen handelt, scheint nach diesem Befund gestattet. Da die Dichte des Hexylens aus der Literatur bekannt war, konnte man die Verfälschung der Kondensatdichte berücksichtigen und so die wirklichen Umsätze berechnen. Dies geschah natürlich graphisch, indem man aus der Dampfdichtebestimmung die Prozente Polymere fand und aus letzteren wieder die Verfälschung der Dichte. Durch Abziehen der gefundenen Dichte bekam man die wirkliche Dichte und daraus den wirklichen Umsatz. In der Kurve stellen die mit Strich bezeichneten Versuche die so berechneten Werte dar und ergänzen dann in bester Weise den weiteren Verlauf der Kurve, womit umgekehrt wieder eine Stütze für die Annahme des Hexylens gewonnen ist.

Versuchsbeispiel und Berechnung.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse sei hier beispielsweise an Versuch 18 ausführlich durchgeführt.

Versuchsdaten:

Temperatur des Gasbehälters *A*	18° C
Barometerstand reduziert	755,0 mm
Temperatur des Ofens	600° C
Beginn des Versuchs	$4^{39'}$
Ende des Versuchs	$5^{33'\ 30''}$
Zeit *T*	$54'\ 30''$
Nicht verflüssigter Gasrest	17,1 ccm

I. Pyknometer Nr. 13 bis 60 mm der Skale gefüllt . . . . . 14,8526 g
leer . . . . . 14,4606 g

Masse des Kondensats . . . . . 0,3920 g
1 mm der Skale (für beide Schenkel des Pyknometers zusammen) bei −79° . . 0,00098 ccm
0,00098 . 60 0,05880
Vol. des Pyknometers bei −79° bis 0 mm der Skale 0,5133

Gesamtvolumen . . . . . 0,5721 ccm

$\frac{\text{Masse}}{\text{Vol.}} = \frac{0{,}3920}{0{,}5721} = 0{,}6853$ Dichte des Kondensats bei −79°
= 47,0 % Propylen.

II. Pyknometer Nr. 11 ergab Kondensatdichte 0,6860
= 46,0 % Propylen
Mittelwert = 46,5 „ „

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

Volumen des Kolbens bei 18° . . . . . 305,0 ccm
Barometerstand reduziert . . . . . 754,0 mm
Temperatur . . . . . 18°
Restdruck im Kolben nach Auspumpen 12 mm. 754 − 12 . . . . . = 742 mm
305 ccm Luft bei 742 mm und 18° =
$1{,}293 \cdot 0{,}305 \cdot \frac{273}{291} \cdot \frac{742}{760}$ . . . . . = 0,3612 g
Gewicht des Kolbens mit Luft . . . = 3,9766 g
(Mit Gegengewicht gewogen)
−0,3612 g

Gefäß + 12 mm Luft . . . . . = 3,6154 g
Kolben mit Gas gefüllt . . . . . = 3,9014 g
−3,6154 g

Masse des Gases 0,2860
Druck nach Füllung des Kolbens mit dem Gas (reduziert) . . . . . 469 mm
Restdruck der Luft . . . . . 12 mm

Teildruck des Gases . . . . . 457 mm

$\text{Dampfdichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} = \frac{0{,}2860}{0{,}305} \cdot \frac{760}{457} \cdot \frac{291}{273} = 1{,}665$

Daraus gefunden: 15,0 % Polymere
Fälschung der Kondensatdichte . . . = 0,017

Gefundene Kondensatdichte 0,6856
Reduzierte Kondensatdichte 0,6686
Berechnetes Propylen . . . . . 70,0 %.

Die Untersuchung des nichtverflüssigten Gasrests.

Diese wurde nach jedem Versuch in der Weise durchgeführt, daß zunächst mit Brom die schweren Kohlenwasserstoffe sowie das Trimethylen absorbiert wurden. Der Dampfdruck des flüssigen Trimethylen–Propylengemischs bei -80^0 beträgt etwa 230—250 mm, rund $^1/_3$ Atmosphäre, so daß stets die diesem Druck entsprechende Menge im Gasrest vorhanden ist. Die Absorption mußte auf längere Zeit ausgedehnt werden, bis Volumenkonstanz erreicht war, da Trimethylen nur langsam mit Brom reagiert. Außerdem werden sich auch bei der Reaktion selbst ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2, C_2H_4 bilden. Eine Trennung von diesen wurde nicht durchgeführt; die mehrmals vorgenommene Prüfung auf Acetylen fiel negativ aus. Der nach Absorption der Bromdämpfe mit Kalilauge verbliebene Rest wurde nach der Explosionsmethode weiter auf Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_6) sowie H_2 untersucht. Bei kleinen Gasresten war dies schwierig infolge des verdünnenden Stickstoffs aus dem Kreuzstück, so daß die Explosion oft ausblieb, selbst wenn reiner Sauerstoff beigemischt wurde. Außerdem verhinderten geringe Mengen Trimethylen, die bei nicht lange genug ausgedehnter Absorption mit Brom noch vorhanden waren, die Explosion. Aus der Gesamtkontraktion nach der Explosion sowie der Kontraktion nach Absorption der aus CH_4 gebildeter CO_2 mit KOH wurde der CH_4- bzw. H_2-Gehalt bestimmt. Tafel A gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse:

Der Gasrest enthält zunächst 6,8 ccm Stickstoff aus dem Kreuzstück von Hahn *h—f*. Diese sind bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Die Tafel zeigt, daß bei Temperaturen bis 600° und Strömungszeiten bis 50 Minuten keine wesentliche Aufspaltung des Trimethylens bzw. Propylens in einfachere Bruchstücke stattfindet. Selbst bei Strömungszeiten von 73 Minuten, wie bei Versuch 15 und 16, bilden sich nur 1,1—1,3% CH_4 bzw. H_2.

Bei Propylen (Vers. 20—25) fällt sofort die viel größere Beständigkeit dieser Verbindung gegen hohe Temperaturen auf, indem selbst bei 105 Minuten (Vers. 21) sich noch kein größerer Gasrest bildet.

Merklich wird der weitere Zerfall gefördert durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (Vers. 33—36, 44). Trotz der verkürzten Aufenthaltszeit jedes einzelnen Gasteilchens im Reaktionsraum infolge Verkleinerung desselben durch eingeführte Röhrchen bilden sich 1,2—1,3 bzw. 7,0—7,2% CH_4 und H_2.

Eine besondere Begünstigung der CH_4- oder H_2-Bildung durch verschiedenes Gefäßmaterial läßt sich nicht erkennen.

Tafel A.

Die nicht verflüssigten Gasreste von Versuch 10—52.

Nr.	Bemerkungen	Temperatur	Durchströmungszeit Minuten	Gesamtgasrest ccm	Analyse % C_nH_{2n}	Analyse % CH_4	Analyse % H_2	% bezogen auf Vol. 620 ccm CH_4	% bezogen auf Vol. 620 ccm H_2
10	Porz.-Rohr	600°	41,5	10					
11	(Trimethylen)	„	41,5	10,6					
12	„	„	40	10,6					
13	„	„	48	12,8					
14	„	„	73	40,0					
15	„	„	73	41,0	40,0	27,8	28,3	1,2	1,2
16	„	„	73	38,0	36,2	31,2	29,0	1,3	1,1
17	„	„	51	19,2					
18	„	„	54,5	17,1					
19	„	„	45,5	11,2					
20	Propylen	„	59	10,4					
21	„	„	105	20,6					
22	„	„	71	14,8					
23	„	„	80	16,0					
24	„	„	59	10,0					
25	„	„	88	16,6					
26	Trimethylen	„	62	32,0	40,1	30,0	31,6	1,3	1,3
27	„	„	38	10,2					
28	„	„	32	10,0					
29	„	„	27	9,8					
30	Tri. + Prop.	„	39	10,0					
31	Tri. + N_2	„	Keine Bestimmung						
32	Tri. + Prop.	„	44	10,8					
33	Prüfung auf Wandreaktion	„	41	16,8					
34		„	72	36,2					
35		„	73	38,0	41,5	27,4	30,6	1,2	1,3
36		„	45	18,6					

Tafel A (Fortsetzung).

Nr.	Bemerkungen	Temperatur	Durchströmungszeit Minuten	Gesamtgasrest ccm	Analyse %			% bezogen auf Vol. 620 ccm	
					C_nH_{2n}	CH_4	H_2	CH_4	H_2
37	bei verschiedenen Temperaturen	500°	40	10,0					
38		550	40	10,2					
39		650	40	34,8	38,6	28,3	30,2	1,3	1,4
40		700	41	53,4 nach 10 Min.	35,4	28,6	30,1	8,5	9,0
41	Quarzrohr	600	43,5	42,6	37,2	29,2	28,0	1,7	1,6
42	„	600	28,0	24,0					
43	„	700	28	61,0 (nach 5 Min.)	38,2	26,3	27,0	14,3	14,5
44	mit Quarzröhrchen	600	29	50,0 (8 Min.)	37,2	29,0	30,5	7,0	7,2
45	Porz.-Rohr	600	31	37,6	(27,8	29,0	12,4	1,4	0,7)?
46	Pipette	550	31	10,0					
47	(groß)	570	31	10,8					
48	„	650	31	50,6 nach 18 Min.	32,0	30,0	36,0	4,4	5,4
49	(mittel)	600	31	11,0					
50	(klein)	600	31	10,0					
51	Tri. + Prop.	600	31	22,4					
52	„	580	31	12,0					

Die starke Temperaturabhängigkeit dieser weiteren Aufspaltung der Gasmolekeln zeigt sich sehr auffällig (Vers. 37 bis 40, 43, 46—48). Oberhalb 650° tritt diese Reaktion schon stark in den Vordergrund, was sich auch durch Bildung einer dünnen Kohlenschicht im Reaktionsrohr kundgibt. Bei 700° und 28 Minuten (Vers. 43) werden schon rund 30% des Gases in C, CH_4 und H_2 gespalten, d. h. die Haltbarkeitsgrenze von Trimethylen und wahrscheinlich auch von Propylen ist bei dieser Temperatur überschritten.

Die prozentuale Zusammensetzung des Gasrests ist bei allen Versuchen ziemlich gleich, indem sich durchweg 36—40% Kohlenwasserstoffe und Trimethylen (dem Dampfdruck ent-

sprechend), 28—31% CH_4 und 28—36% H_2 darin finden. In den auf das Gesamtvolumen (620 ccm) des durchgeleiteten Gases bezogenen Prozentzahlen kommt die ziemlich gleichmäßige Bildung von CH_4 und H_2 wie auch das schnelle Ansteigen bei Temperaturerhöhung zum Ausdruck.

Propylenversuche.

In den Versuchen 20—25 sollte festgestellt werden, ob sich ein Gleichgewicht Trimethylen $\rightleftarrows$ Propylen auch von letzterem ausgehend merklich erreichen läßt. Ferner sollten dabei die sich etwa bildenden Polymerisationsprodukte gefaßt und näher untersucht werden. Die Versuche zeigten jedoch, daß Propylen gegen hohe Temperaturen viel widerstandsfähiger ist als Trimethylen. Die Ofentemperatur betrug bei allen Versuchen 600°, die Durchströmungszeit wurde bis 105 Minuten gesteigert.

Trotzdem wurde nur eine sehr geringe Zunahme der Dichte festgestellt, was wohl eher auf eine geringfügige Polymerisation des Propylens als auf eine Bildung von Trimethylen schließen läßt. Tafel 2 gibt die Versuchswerte in Prozenten Propylen, sowie die gefundenen Dampfdichten. Letztere schwanken noch alle innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler, so daß sich daraus keine Polymerisation berechnen läßt.

Tafel 2.

Propylenversuche bei 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	% Propylen gef. ohne D.D.-Korrektion	Dampfdichte
20	59	99,3	1,477
24	59	97,8	1,470
22	71	98,6	1,480
23	80	98,0	1,460
25	88	97,2	1,462
21	105	95,4	1,477

Die für reines Propylen berechnete D.D. ist 1,45.

Die für reines Propylen gefundene schwankte zwischen 1,46 und 1,48, so daß auch hier keine Korrektion wegen vorhandener Polymerisation vorgenommen wurde.

Reaktionsordnung. Die folgenden drei Versuche dienten der Feststellung der Reaktionsordnung, indem das Versuchsgas (Trimethylen) bei verschiedenen Konzentrationen durch das Reaktionsgefäß geschickt wurde. Bei Versuch 30 und 32 wurde Propylen, bei 31 Stickstoff beigemischt. Die Zahlen sind in Tafel 3 wiedergegeben, und die Versuche sind auch in die Kurve (Fig. 2) eingetragen. Alle drei Versuche schließen sich gut an die Kurve an. Es liegt also bei der Trimethylen–Propylen-Isomerisation eine monomolekular verlaufende Reaktion vor.

Tafel 3.

Versuche Nr. 30—32 mit variierter Konzentration zur Feststellung der Reaktionsordnung. Temperatur bei allen drei Versuchen 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	Konzentration (%)	% Propylen nach Abzug des Beigemischten	Der Zeit entsprechender Wert aus Kurve 1. %
30	39	59,4 Trimethylen 40,6 Propylen	32,0	28,0 ca.
32	44	56,1 Trimethylen 43,9 Propylen	36,7	40,0 „
31	48	49,3 Trimethylen 50,7 Stickstoff	60,8 (bei N_2 traten störende Nebenprodukte auf, gelbliches Öl, das die Resultate beeinträchtigt)	54,0

Zwei Werte übersteigen also die Kurve um etwa 4—6%, ein Wert liegt darunter mit 3—4%.

Feststellung der Wandreaktion. Es galt noch zu bestimmen, inwieweit wir es bei diesen Versuchen mit einer reinen Gasreaktion zu tun haben, oder ob die Wand des Reaktionsgefäßes den Verlauf der chemischen Reaktion wesentlich beeinflußt. Experimentell ließ sich diese Prüfung sehr leicht so durchführen, daß man durch Einführung von zwei kleineren Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum die wirksame Oberfläche und damit das Verhältnis Oberfläche/Volumen vergrößerte. Das Volumen des Reaktionsgefäßes, berechnet auf 66 cm wirkliche Heizlänge, betrug 8,04 ccm, die Oberfläche 82,9 cm^2. Nach Einführung der beiden Porzellanröhrchen betrug das Volumen noch 4,94 ccm, die Oberfläche 207,3 cm^2.

Das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 10{,}3 : 42{,}1$ war also für den Nachweis einer Wandreaktion, selbst wenn sie schon teilweise durch die reine Gasreaktion zurückgedrängt war, sehr günstig. In der Tat zeigen die Ergebnisse der Versuche 33 bis 36 einen nicht zu verkennenden Einfluß der vergrößerten Oberfläche. Tafel 4 gibt eine Zusammenstellung der Versuche nebst ihrer Umrechnung auf die Kurve, in welcher sie mit der Bezeichnung ⊙ eingeführt sind.

Tafel 4.

Versuche 33—36 im Porzellanrohr mit zwei eingeführten Porzellanröhrchen zur Prüfung auf Wandreaktion bei 600° C.

	Volumen	Oberfläche	$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$
Vorher	8,04 cm³	82,9 cm²	10,3
Jetzt	4,94 „	207,3 „	42,1

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen		Zeit umgerechnet auf ursprüngl. Vol. d. Porz.-Rohrs (Minuten)	Daraus % Prop. aus der Kurve	Also mehr gefunden %
		Gef.	Korrig. nach D.D.			
33	41	19,5	19,5	25,6	0	19,5
36	45	17,6	17,6	28,1	4,0	13,6
34	72	55,0	(65,0?)	45,0	45,0	20,0
35	73	50,0	58,6	45,6	46,0	12,6

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. War so mit den letzten Versuchen auf rein experimentellem Weg das Vorhandensein einer Wandreaktion bewiesen, so ließ sich darüber auch noch mit Hilfe der Theorie der Gasreaktionen volle Sicherheit gewinnen. Durch die Versuche 12, 37—40 soll der Temperaturkoeffizient der Reaktion bestimmt werden.

Tafel 5 gibt eine Zusammenstellung: Wir sehen, daß der Temperaturkoeffizient, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° nur 1,08, zwischen 650 und 700° = 1,13 beträgt.

Hätten wir es hier mit einer reinen Gasreaktion zu tun, so würden wir für eine Temperatursteigerung von 10° auf eine Zunahme der Geschwindigkeit auf etwa das 1,6 fache rechnen. Die gefundenen niederen Zahlenwerte lassen daher

eher auf Adsorptions- oder Diffusionsprozesse[1]) schließen, deren Geschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung gewöhnlich nur um etwa 20% steigt. Das Ansteigen des Temperaturkoeffizienten zwischen 500 und 700° zeigt uns jedoch gleichzeitig, daß wir uns mit steigender Temperatur auch mehr der Gasreaktion nähern.

Tafel 5.

Versuch Nr. 12, 37—40 im Porzellanrohr bei Temperaturen von 500—700° zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$q_0 = \frac{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \cdot \frac{k_2}{k_1}$
37	40	500°	16,0	$14{,}97 \cdot 10^{-3}$	9953 cal
38	40	550	22,0	22,2 „	
12	40	600	30,5	36,0 „	
39	40	650	(39,8) gefunden		15950 „
			43,8 korr. n. D.D.	59,3 „	
40	41	700	(30,5) gefunden		22200 „
			64,5 korr. n. D.D.	110,4 „ sec^{-1}	

Der Temperaturkoeffizient beträgt, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° = 1,08, zwischen 650 und 700° = 1,13.

Versuche im Quarzglasrohr.

Die in Tafel 6 zusammengestellten Versuche wurden in einem Quarzglasrohr von 1 m Länge ausgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug 16,3 ccm, die Oberfläche 108,0 cm². Bei Versuch 44 wurden in dem Reaktionsraum ebenfalls Quarzglasröhrchen zur Vergrößerung von O/V eingeführt, so daß das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 108{,}0/16{,}3 : 218/12{,}9 = 6{,}6 : 16{,}9$ betrug.

Auch diese Versuche ergaben alle eine starke Beteiligung der Wandreaktion. In Tafel 6 sind die Durchströmungszeiten

[1]) A. Helmer, Über die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffgases. Diss. Heidelberg 1914.

auf die für das Porzellanrohr entsprechenden Zeiten umgerechnet, und dann die gefundenen und berechneten Werte aus der Kurve eingetragen. Es ergibt sich, daß die berechneten, also die durch Dampfdichtebestimmung berichtigten Werte für Quarz und Porzellan gut übereinstimmen. Daraus folgt, daß beide in ungefähr gleicher Weise die Reaktion begünstigen. Die gefundenen Propylenprozente weichen jedoch gleichmäßig stark voneinander ab, indem wir für das Porzellan viel weniger finden als für Quarz. Daraus geht hervor, daß in dem unglasierten Porzellanrohr die Polymerisation weit mehr begünstigt wird als im Quarzglasrohr.

Tafel 6.

Versuche Nr 41—44 (im Quarzrohr).

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen		Würde im Porzellanrohr entsprechen:		
					Zeit (Min.)	% Propylen (nach Kurve I)	
			gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
41	43,5	600°	63,8	96,5	88	32	93
42	28	600	56,2	76,0	57	44	74
43	28	700	Keine Bestimmung möglich, starke Verkohlung, weiße Rauchbildung im Rohr, dickes öliges, braungefärbtes Kondensat in geringen Mengen, etwa 360 ccm nicht verflüssigter Gasrest. Kondensat siedet bei 70—100°				
44	29	600	51,5	92,8	46,8	50	50

Die berechneten Propylenprozente für Quarz und Porzellan stimmen fast überein, woraus zu ersehen, daß beide in gleicher Weise die Reaktion begünstigen.

Versuche in pipettenförmigen, glasierten Porzellangefäßen.

Durch diese Versuche war der Weg vorgezeichnet, um zur reinen Gasreaktion zu gelangen. Man mußte mit der Temperatur so hoch heraufgehen, wie dies mit dem Eintritt störender Nebenreaktionen noch verträglich war und zweitens mußte man das Verhältnis F/O möglichst groß wählen.

Letzteres wurde durch Verwendung pipettenförmig erweiterter Porzellangefäße mit glasierter Oberfläche erreicht

Es wurden drei verschiedene Größen benutzt, um auch hier den Einfluß von O/V untersuchen zu können.

Die Länge der Gefäße betrug 37 cm; sie hatten auf beiden Seiten Planschliffe; dünne Hälse mit 1 mm weiten Capillaren führten zu der in der Mitte befindlichen pipettenförmigen Erweiterung, die bei dem größten etwa 2 cm, dem mittleren 1 cm im Durchmesser und beidemal 10 cm in der Länge betrug, bei dem kleinsten ganz wegfiel, so daß wir es nur mit einem sehr kleinen capillaren Reaktionsraum zu tun haben.

Tafel 7.

Versuche Nr. 45—52.

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen		$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
			gef.	aus D.D. bericht.		
45 größte Pipette	31	600°	39,2	50,2	$64{,}62 \cdot 10^{-3}$	$44{,}70 \cdot 10^{-3}$
46	31	550	10,2	10,2	6,873 „	6,508 „
47	31	570	21,8	21,8	17,27 „	15,23 „
48	31	650	54,0	88,4	515,3 „	145,7 „
49 mittlere Pipette	31	600	16,0	16,0	57,07 „	52,84 „
50 kleinste Pipette	31	600	7,9	7,9	101,2 „	96,6 „
51 größte Pipette	31 45,4 Trim. 54,6 Prop.	600	40,0	51,0	66,7 „	45,7 „
52 größte Pipette	31 53,0 Trim. 47,0 Prop.	580	29,8	29,8	26,78 „	22,19 „

Die Heizung dieser Gefäße erfolgte mit einem kurzen, 25 cm langen Platinofen von Heräus. Temperaturmessung und Konstanthaltung erfolgten wie früher. Die Abdichtung der Planschliffe Glas an Porzellan wurde in vollkommenster Weise durch Zwischenlegen eines sehr dünnen Gummihäutchens

erreicht.[1]) An der übrigen Anordnung des Apparats wurde nichts geändert. Tafel 7 gibt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Betrachten wir zunächst die Ergebnisse von Versuch 45. Eine Umrechnung der Zahlen auf das Porzellanrohr würde für die Durchströmungszeit $T = 59$ Minuten ergeben. Daraus entnehmen wir der Kurve für Propylen gefunden: rund 40%, berechnet: rund 80%. Wir sehen also, daß diese Zahlen die von Versuch 45 stark übersteigen. Daraus folgt, daß in dem neuen glasierten Porzellangefäß eine Reaktionsbegünstigung durch die Wand, wenn vielleicht auch nicht ganz vermieden, so doch stark zurückgedrängt ist.

Unmittelbar experimentell konnte hier die Prüfung auf Beteiligung der Wand an der Reaktion nicht durchgeführt werden wie bei dem Porzellan- und Quarzglasrohr; denn ein Einwerfen etwa von Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum durch die 1 mm weite Capillare war unmöglich. Deshalb wurden Porzellangefäße von verschiedener Größe gewählt. Die Volumen- und Oberflächengrößen der drei benutzten Gefäße waren folgende:

	Volumen	Oberfläche	O/V
Größtes Gefäß . . .	15,6 ccm	47,1 cm²	3 : 1
Mittleres „ . . .	3,3 „	20,4 „	6 : 1
Kleinstes „ (capill.)	0,86 „	7,85 „	9 : 1

Die Ergebnisse der Versuche bei 600°, 49 (mit mittlerem Gefäß) und Versuch 50 (mit kleinstem Gefäß) zeigen auch hier eine mit steigendem O/V schnell wachsende Zunahme der Wandreaktion.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Das weitere Kriterium für Gas- oder Wandreaktion wurde auch hier wieder in der Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten gesucht (Tafel 7a).

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei pipettenförmigen Reaktionsgefäßen:

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei dem an sich von vornherein wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf nach I. Ordnung wurde die von Bodenstein und Wol-

[1]) Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **106** (1919).

Tafel 7a.

Versuche Nr. 45—52. Temperaturkoeffizient für 10°, berechnet nach den Konstanten aus:

Temperatur	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$q_0 = \frac{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \cdot \frac{k_2}{k_1}$
	Temperaturkoeffizient pro 10°		$\left(k \text{ nach } \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}\right)$
570—550°	1,58	1,32	54 800 cal
580—570	1,55	1,41	62 560 „
600—570	1,55	1,43	70 440 „
650—600	1,52	1,27	66 420 „
650—550	1,54	1,36	65 110 „
600—550	1,57	1,47	64 070 „
Mittel:	1,55	1,37	63 900 cal

gast[1]) angegebene Formel für pipettenförmig erweiterte Reaktionsgefäße benutzt, wonach

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x} \cdot$$

Es bedeutet t = Zeit, die jedes Gasteilchen im Mittel im erhitzten Reaktionsraum weilt. Die Größe t ist offenbar der Durchströmungszeit z in Sekunden und dem Volumen v des erhitzten Reaktionsraums proportional und umgekehrt proportional dem Gesamtvolumen V des in der Zeit z durchgeleiteten Gases, umgerechnet auf Druck und Temperatur des Reaktionsgefäßes während des Versuchs; also

$t = \frac{z \cdot v}{V}$; a = Anfangskonzentration,

$a - x$ = Endkonzentration (wenn x = umgesetzte Menge).

Berechnen wir nun mit Hilfe der so gefundenen Geschwindigkeitskonstanten die Temperaturkoeffizienten zwischen den verschiedenen Temperaturen von 550—650°, so finden wir einen fast konstanten Wert, im Mittel 1,55.

Berechnen wir den Temperaturkoeffizienten aus den Geschwindigkeitskonstanten, gefunden nach der gewöhnlichen

[1]) Z. f. physik. Chemie 61, 422.

Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, so schwanken diese Werte viel stärker und sind erheblich kleiner, im Mittel 1,37. Wir müssen in unserem Fall der von Bodenstein und Wolgast angegebenen Formel den Vorzug geben.

Der Unterschied zwischen der aus den Versuchen im Porzellanrohr gefundenen Zahl von 1,08—1,13 und der hier gefundenen 1,55 für den Temperaturkoeffizienten ist so groß, daß wir bei dem größten glasierten Porzellangefäß es wohl in der Hauptsache mit reiner Gasreaktion zu tun haben. Dafür spricht auch der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur nicht mehr wächst. Wir werden diesen Nachweis weiter unten noch verschärfen durch Feststellung der Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient und absoluter Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu sind in Tafel 7a noch die Aktivierungswärmen

$$q_0 = \frac{4{,}573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{R\, T_1\, T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

berechnet. Als Mittelwert ergibt sich daraus 63900 cal bzw. bei Berücksichtigung der Temperaturfunktion T findet man 62270 cal.

Die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit (bei einer Aktivierungswärme von 63900 bzw. 62270 cal) berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{2{,}843 \cdot 10^7}{q_0} = 445—457\ \mu\mu.$$

Der experimentelle Beweis ist bis jetzt dafür noch nicht erbracht. Doch würde auch ein davon abweichendes Ergebnis der bei Zimmertemperatur durchgeführten Messung nicht gegen die von M. Trautz[1]) aufgestellte Theorie verstoßen, sondern erst eine weitere Verschiebung der spektralen Grenze nach dem roten Teile hin würde der Theorie widersprechen.

Die experimentellen Versuche zur Bestimmung von λ sollen in nächster Zeit am hiesigen Institut durchgeführt werden.

Reaktionsordnung. Die letzten Versuche 51 und 52, Tafel 7, dienten nochmals der Feststellung der Reaktionsordnung, diesmal in dem größten pipettenförmigen Reaktionsgefäß. Als Verdünnungsgas wurde beidemal Propylen bei-

[1]) M. Trautz, Verlauf der chemischen Vorgänge im Dunkeln und im Licht. Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissensch. 1917.

gemischt. Die außerordentlich gute Übereinstimmung von Versuch 51 mit 45, sowie zwischen 52 und 47 bei Berücksichtigung der Temperaturdifferenz von 10° beweist erneut, daß wir es hier mit einer streng nach I. Ordnung verlaufenden Reaktion zu tun haben.

Tafel 7b.

Die kinetische Stoßkonstante.

Die Berechnung ergibt folgende Werte:

Zusätzl. Temperaturfunktion zur genäherten Berücksichtigung der Molarwärmen	$q_0 =$ ($T_2 = 873$, $T_1 = 823$)	$T = 873$
	$q_0 =$	$\varkappa =$
keine	$\frac{4{,}571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$ $= 63\,900$ cal.	$k \cdot 10^{\frac{q_0}{4{,}571 \cdot T}} = 1{,}00 \cdot 10^{14}$
$\sqrt{T}$	$\frac{4{,}571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \frac{1}{2} \log \frac{T_2}{T_1}\right)$ $= 63\,080$ cal.	$\frac{k}{\sqrt{T}} \cdot 10^{\frac{q_0}{4{,}571 \cdot T}} = 1{,}38 \cdot 10^{13}$
T	$\frac{4{,}571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \log \cdot \frac{T_2}{T_1}\right)$ $= 62\,270$ cal.	$\frac{k}{T} \cdot 10^{\frac{q_0}{4{,}571 \cdot T}} = 3{,}88 \cdot 10^{11}$

Die für die chemische Stoßkonstante gefundenen Werte stimmen gut mit den auch bei anderen Gasreaktionen bisher ermittelten Werten von $\varkappa = 10^{12}$ bis 10^{15} überein, wodurch sowohl das Vorhandensein der Gasreaktion als auch die Benützung der richtigen Reaktionsordnung bewiesen ist. Der erste nach der bequemsten Formel gefundene Wert ist natürlich nur sehr roh. Aber auch die beiden anderen stellen nur Ungefährwerte dar, da die verschiedenen T-Potenzen selbst nur Näherungsausdrücke sind und u. a. die spezifischen Wärmeglieder enthalten. Dies kann aber keinen großen Fehler bedeuten. Jedenfalls sind die Unterschiede nicht sehr groß. Denn der von der Gastheorie geforderten $\sqrt{T}$ entspräche $\varkappa \cong 10^{12}$, der von der Quantentheorie geforderten einfachen T-Funktion $\varkappa \cong 10^{10}$. Genauer

wird sich erst nach Untersuchung weiterer Fälle rechnen lassen. Damit ist für die Gültigkeit der genäherten Geschwindigkeitsisochore

$$k = \varkappa . T . e^{-\frac{q_0}{RT}}$$

auch für Isomerisationen der Beweis erbracht.

Zusammenfassung.

1. Die Trimethylenisomerisation zu Propylen bei 600° sowie die Bildung eines Polymeren (wahrscheinlich Hexylen) wurden einwandfrei festgestellt. Ebenso zeigte sich bei diesen Versuchen die größere Beständigkeit des Propylens gegenüber dem Trimethylen.

2. Die Trimethylen–Propylen-Isomerisation wurde als eine streng nach I. Ordnung verlaufende Reaktion festgestellt. Damit wurde überhaupt das **erste Beispiel für den monomolekularen Reaktionsverlauf bei einer Gasisomerisation** geliefert.

3. Die Untersuchung hat gezeigt, daß man den Einfluß der Wand auf die Gasreaktion durch Temperatursteigerung, sowie durch geeignete Wahl des Gefäßmaterials und der Gefäßform stark zurückdrängen kann.

4. Die Aktivierungswärme der Gasreaktion berechnet sich aus den Versuchen bei 550—650° im Mittel zu 63900 cal. Daraus ergibt sich die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit zu $\leqq 445\ \mu\mu$.

5. Die chemische Stoßkonstante berechnet sich unter Annahme einer Aktivierungswärme von 63900 bzw. 62270 cal zu $\varkappa = 1{,}00 . 10^{14}$ bzw. $\varkappa = 3{,}88 . 10^{11}$. Stimmt also auf den bei allen anderen echten Gasreaktionen gefundenen Betrag.

6. Der prozentuale Betrag des weiteren Zerfalls der Trimethylen- bzw. Propylenmolekel in C, CH_4 und H_2 bei höheren Temperaturen wurde durch Gasanalyse festgestellt.

7. Die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsisochore für Gasisomerisationen wurde an dem ersten Beispiel für Isomerisation überhaupt bewiesen.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

(Eingegangen am 3. Mai 1922.)

Zu der unter diesem Titel in dieser Zeitschrift [Bd. **103**, S. 70—102 (1921)] veröffentlichten Arbeit möchte ich bemerken, daß — wie ich soeben feststelle — Herr Geheimrat Prof. Dr. E. Salkowski, auf dessen Arbeiten meine Untersuchungen fußen, im Jahre 1921 in der Zeitschrift für physiolog. Chemie (Bd. **117**, S. 48) eine Fortsetzung seiner früheren Arbeiten veröffentlichte. Leider ist mir seinerzeit diese Arbeit völlig entgangen, so daß sie keine Erwähnung gefunden hat, was ich hiermit lebhaft bedauere. Obgleich das Ergebnis meiner Untersuchungen hierdurch im wesentlichen nicht berührt wird, werde ich doch auf einzelne Punkte der Salkowskischen Arbeit in der Fortsetzung meiner Veröffentlichung zurückkommen.

Darmstadt, 20. April 1922.

E. Heuser.